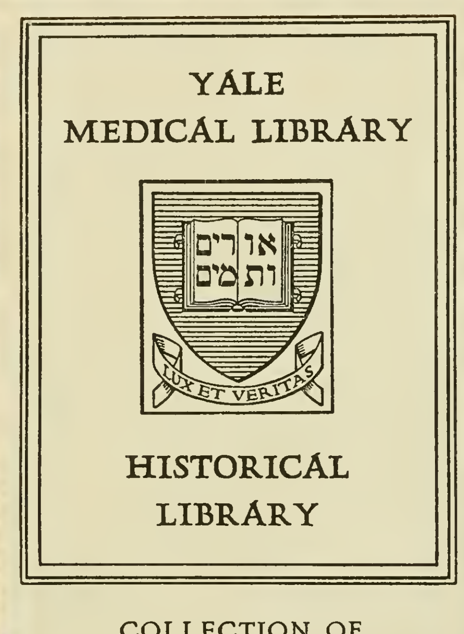



YALE
MEDICAL LIBRARY
אורים ותמים
LUX ET VERITAS
HISTORICAL
LIBRARY











Geschichte der Chemie.

Dritter Theil.







Humphry Davy

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Dritter Theil.

Mit dem Bildnisse Humphry Davy's.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1845.



Inhaltsübersicht des dritten Theils.

Seite

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Wasser; Wasserstoff.

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Schwefel; Phosphor; Selen.

Seite

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Ehe wir uns zu den genaueren Angaben wenden können, wie sich die chemische Erkenntniß der einzelnen Substanzen entwickelte, müssen wir zuvor noch betrachten, in welcher Weise sich die Ansichten über einige allgemeinere vorzüglich wichtige chemische Begriffe heranbildeten. Wir wollen hier zunächst untersuchen, welche Meinungen den jetzigen in Betreff der Begriffe von Säure, Basis und Salz vorausgegangen sind. Einleitung.

In wenigen Abschnitten der Chemie zeigt sich eine Aufeinanderfolge so entgegengesetzter und widersprechender Ansichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieser Körper, die Feststellung der Merkmale einer jeden Klasse, die Frage nach der Entstehung derselben, die Erforschung der Ursachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenschaften jeder Klasse beruhen, beschäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretischen Erkenntniß dieser Substanzen vorwärts gethan wurde, mußte durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erstritten werden, und als das Resultat aller dieser Bemühungen sehen wir jetzt, daß in Betreff der wichtigsten Fragen heute noch keine definitive Entscheidung erfolgt ist, daß stets nur Widersprüche sich erhoben und geltend zu machen wußten, so oft man auch über die bedeutendsten theoretischen Probleme zu ganz befriedigend scheinenden Ansichten gekommen zu sein glaubte.

Verhältnißmäßig spät erst knüpft sich an die Betrachtung der eben in Rede stehenden Begriffe die Wichtigkeit, welche ihr jetzt zukommt. Spät erst erkannte man die empirische Zusammensetzung der Säuren, der Basen, der Salze; der neueren Zeit gehören die Discussionen über ihre rationelle Constitution an. In den früheren Perioden der Chemie konnte von solchen Forschungen weniger nur die Rede sein; aus diesen Zeiten haben wir hauptsächlich zu berücksichtigen, welche classificatorischen Ansichten man hinsichtlich jener Begriffe hegte, welche Körper man zu den Salzen, welche man zu den Säuren und zu den Alkalien und Erden rechnete.

Einleitung.

Am spätesten unter diesen Körpern lernte man die Säuren als eine eigene große Klasse analoger chemischer Substanzen kennen; am frühesten sind ziemlich bestimmte Ansichten ausgesprochen über die Salze. Als die Chemie einigen Aufschwung nahm, wurde der Begriff »Salz« der allgemeinere, als dessen Unterabtheilungen man Säuren, Alkalien und die eigentlichen, jetzt noch so bezeichneten, Salze unterschied. Wir haben also zuerst die Entwicklung des Begriffs Salz in seiner allgemeinsten Bedeutung zu betrachten, und zuzusehen, wie sich die genannten Unterabtheilungen später in selbstständiger Bearbeitung ausbildeten.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Der Begriff eines Salzes, wie er sich am frühesten in Beziehung zu chemischen Kenntnissen entwickelte, geht von der Betrachtung des Kochsalzes aus. Der lateinische Name Sal soll nach einigen von einer Eigenschaft des letzteren Körpers entlehnt sein, wie Isidorus (ein sevilischer Bischof, der im Anfang des 7. Jahrhunderts lebte und XX L. originum schrieb) berichtet; hiernach würde jenes Wort von exsilire abstammen, wegen des Decrepitirens des Kochsalzes in dem Feuer: Quidam dictum putant, quod in igne exsiliat. Andere aber leiten nach Isidorus das Wort sal von salum oder sol ab, weil es aus dem Meer entstehe, oder unter dem Einfluß der Sonne sich bilde. Alii sal a salo et sole vocatum existimant. Nam aquis maris sponte gignitur spuma in extremis littoribus vel scopulis derelicta et sole decocta.

Diejenigen Körper, welche mit dem Kochsalz Aehnlichkeit haben, bezeichnete man schon in früher Zeit gleichfalls mit dem Namen des erstern; mehr indeß, weil man ihre wesentliche Verschiedenheit von demselben nicht kannte, als wegen der bewußten Erkenntniß einer gewissen Analogie zwischen ihnen. Die Meteorologika des Aristoteles enthalten schon eine Stelle, wo das, was sich aus der abgedampften Lauge von Holzasche beim Erkalten absetzt, geradezu als Salz bezeichnet wird (vergl. Kali). So zählen auch Dioskorides und nach ihm Plinius unter den verschiedenen Arten des Salzes eine auf, welche mildes fixes Alkali war; was bei ihnen ἄνθος ἁλὸς, flos salis, genannt und bei dem gewöhnlichen Salz abgehandelt wird, war höchstwahrscheinlich unreine Soda. Etwas dem Salze Analoges findet Plinius in dem Alumen, das bei ihm salsugo terrae, das Salzartige der Erde, genannt wird. Damals bereits wurde über den Begriff des Salzes die Ansicht ausgesprochen, welche bis zu dem Ende des vorigen Jahr-

hunderts die herrschende blieb, daß nämlich jedes Salz durch Auflöslichkeit charakterisirt werde, daß jedes Salz das Product einer Auflösung durch Abscheidung des Auflösungsmittels sei. Sal omnis aut fit, aut gignitur, sagt Plinius, utrumque pluribus modis, sed causa gemina, coacto humore aut siccato.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Welche Ausdehnung dem Begriffe Salz von den arabischen Chemikern beigelegt worden sein mag, ist nicht ohne Einsicht in die arabischen Manuscripte ihrer Schriften zu entscheiden, da es hier zu sehr auf den Gebrauch eines bestimmten Wortes ankommt, als daß sich aus den viel späteren lateinischen Uebersetzungen darüber etwas Sicheres entnehmen ließe. In diesen letztern kommt übrigens die Bezeichnung Salz oft vor; sie wird dem gewöhnlichen Kochsalz, der Pottasche, dem Salmiak und ähnlichen Körpern beigelegt, und auch von metallischen Salzen ist hier bereits die Rede. An einigen Stellen der Summa perfectionis magisterii von Geber wird sogar schon bestimmt behauptet, alles Salzige (oder Alaunartige) werde an seiner Auflöslichkeit erkannt: Omne, quod solvitur, necesse est salis aut aluminis vel eorum consimilium naturam habere, und: Ex operibus naturae probare possumus, sola salium et aluminum et similium naturam servantia solubilia esse. — Bei dem oben erwähnten Isidorus im 7. Jahrhundert wird das gewöhnliche Salz mit dem Alaun, der Soda, dem Vitriol und ähnlichen Substanzen gemeinschaftlich in Einem Kapitel, de glebis ex aqua, über die aus dem Wasser sich ausscheidenden erdigen Körper, abgehandelt, wonach man für sie die Auflöslichkeit gleichfalls als etwas Gemeinsames erkannt hatte. Bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts werden schon viele noch jetzt als Salze anerkannte Substanzen unter diesem Namen zusammengefaßt; bei Raymund Lull, Albertus Magnus und ihren Zeitgenossen kommen die Benennungen sal marinum, sal petrae oder nitri, sal armoniacum und ähnliche oft vor; bei dem Erstern wird auch als sal der Niederschlag bezeichnet, welchen der Harngeist mit Weingeist hervorbringt; zugleich findet sich bei Allen schon die Bezeichnung sal vegetabile für Pottasche, welche Anlaß gab, die Alkalien überhaupt als eine Unterabtheilung der Salze zu betrachten. Bei Basilius Valentinus finden sich solche Benennungen gleichfalls oft; die Metallsalze faßt er aber besonders unter dem gemeinsamen Namen der Vitriole zusammen.

Von Basilius Valentinus an gewinnt der Begriff eines Salzes

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

eine noch mehr erweiterte Bedeutung. Bisher hatte man unter diesem Wort eine Klasse von Körpern verstanden, die offenbar analoge Eigenschaften besitzen und für welche auch später wirklich analoge Zusammensetzung gefunden wurde; jetzt wurde dieses Wort einem allgemeinen chemischen Princip als Bezeichnung beigelegt; man benannte damit das fixe Unverbrennliche der Körper überhaupt. Wir haben diese Ausdehnung des Begriffs Salz schon im I. Theil (Seite 88 und 97) und bei der Geschichte der Ansichten über die Elemente (II. Theil, Seite 272) besprochen. Paracelsus vorzüglich brachte sie in Aufnahme, allein wie er einerseits dadurch den Begriff Salz unbestimmter und undeutlicher machte, so erkannte er doch andererseits wieder richtig einige von seinen nächsten Vorgängern den eigentlichen Salzen nicht zugezählte Körper als dahin gehörig. So sprach er namentlich zuerst bestimmt aus, daß der Vitriol und der Alaun Salze seien. Der Begriff des Salzes erweiterte sich bald noch mehr, indem man Säuren darstellen lernte, welche krystallisirt und löslich sind, z. B. die Benzoësäure. Man legte diesen den Namen eines Salzes bei, und gab dadurch Anlaß, daß man später alle ihnen analogen Körper, auch die Mineralsäuren, zu den Salzen rechnete.

Andere Chemiker des 16. Jahrhunderts, welche sich gewagten Speculationen weniger hingaben, beachteten nicht die abstracte Bedeutung, welche von Paracelsus mit dem Begriff Salz verbunden worden war, sondern bezeichneten einfach als Salze alle chemischen Verbindungen, die dem gewöhnlichen Salz ähnlich sind, und namentlich Löslichkeit im Wasser und Geschmack besitzen. So stellte Palissy in seiner Abhandlung »des sels divers« den Salpeter, die verschiedenen Vitriole, den Alaun, den Borax, den Zucker, den Sublimat, den Weinstein und den Salmiak mit dem Kochsalz als Salze zusammen. Bei Agricola werden die Salze, deren Darstellung im Großen er lehrt (Kochsalz, Alaun, Salpeter und Vitriol), gemeinschaftlich succi concreti, eingedickte Flüssigkeiten, genannt, was an Plinius' und Isidorus' Auffassungsweise erinnert.

In dem 17. Jahrhundert war einige Confusion in die chemische Bedeutung des Wortes Salz gekommen, insofern man darunter bald das hypothetische Element, bald darstellbare Körper begriff. Die verschiedenen Chemiker jener Zeit gebrauchen es daher in sehr verschiedenem Sinne. Lemery versteht in seinem Cours de chymie (1675) unter Sel principe das, was einem Körper die Consistenz und Schwere giebt. Während er so der Ansicht

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

des Paracelsus über das Salz als einen für sich nicht darstellbaren Grundstoff sich nähert, weicht er wieder davon ab, indem er als Unterabtheilungen darstellbare chemische Körper, fixes Salz, flüchtiges Salz und wesentliches Salz (das der Pflanzen, welches aus dem ausgepreßten Saft krystallisire) angiebt. Ganz den Paracelsischen Grundstoff hat aber Becher im Auge, und versteht unter Salz nur das fixe Unverbrennliche, mit anderen Worten das Mineralische, wenn er im I. Supplement zu seiner Physica subterranea (1671) sagt: Per salem intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream. Undeutlich ist Kunkel, der in seinen »Chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis (1677)« das Laugensalz als das Prototyp der Salze zu betrachten scheint, und diesem zwar Kochsalz und Salpeter zurechnet, da sich in ihnen Gehalt an Laugensalz nachweisen lasse, bei Vitriol und Alaun aber Anstand nimmt, weil in ihnen nichts Laugensalzähnliches aufzufinden sei.

Boyle bestritt die Ausdehnung des Begriffs Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes aller Körper; zur Erkenntniß der Natur der eigentlichen Salze trug er, wie wir gleich nachher sehen werden, Vieles bei, allein die schärfere Begriffsbestimmung, was überhaupt Salz zu nennen sei, wurde durch ihn weniger gefördert. — Stahl brachte noch größere Unbestimmtheit in die Ansichten hierüber; seine Meinung, daß Säuren, Salze, Erden und Alkalien analoge Stoffe seien und in einander übergeführt werden können, ließ das Wort Salz zu einer ganz willkürlichen Bezeichnung für jede chemische Verbindung werden. (Ungeachtet dessen, daß er auch die Säuren, also flüchtige Körper, zu den Salzen rechnet, äußert er doch auch manchmal Ansichten, welche an den früheren alchemistischen Begriff des Wortes Salz, als Bezeichnung für das fixe Unverbrennliche, erinnern. In seinen »Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten sulphure« (1718) z. B. scheint er die flüchtigen Salze als gar nicht existirend zu betrachten, denn er meint: »der Geburtsbrief der flüchtigen Salze müßte wohl an eben demjenigen Orte gesucht werden, wo man sich um das Geschlechtsregister der kleinen arabischen Könige zu befragen hätte, die in der Turba Philosophorum*) angegeben zu befinden.«) Wie vag die Bedeutung des Wortes

*) Die Turba Philosophorum ist eine alchemistische Schrift, wahrscheinlich aus

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Salz damals war, kann man daraus entnehmen, daß bei Newton sogar das Wasser zu den Salzen gezählt wird (Aqua, quae est sal admodum fluidus et saporis expers, sagt er [1701] in seiner Optice).

Den Begriff des Salzes bestimmte Boerhave 1732 in der Weise, wie er bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. In seinen Elementis Chemiae betrachtet er die Auflöslichkeit, die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit, und den Geschmack als die wesentlichsten Kennzeichen eines Salzes. Sal vocatur corpus, quod aqua potest dilui, igne autem fundi, si non avolat prius in auras, quodque gustum humanum afficere valet eo sensu quem saporem appellant. Die Salze theilt nun Boerhave ein in salia alcalina, salia acida, salia sic dicta jam neutra und salia composita; unter den letzteren verstand er die aus Säuren und Alkalien entstehenden Producte, jedoch mit Einschränkungen, von denen unten bei der Geschichte der Neutralsalze die Rede sein wird. Die krystallisirten Verbindungen eines Metalls mit Säuren erkannte er nicht unbedingt als Salze an; die Vitriole namentlich rechnete er zu den Halbmetallen.

Diese Betrachtungsweise blieb nun längere Zeit die herrschende, nur wurden bald auch die Verbindungen der Metalle mit Säuren den eigentlichen Salzen zugezählt, da ihnen die hauptsächlichsten Kennzeichen derselben, Geschmack und Löslichkeit, gleichfalls zukommen. Die letztere bestimmte jetzt vorzugsweise, welcher Körper ein Salz, welcher es nicht zu nennen sei. Bergman entschied sich dahin, daß jede Substanz, die den Geschmack afficire, ein Salz zu nennen sei, wenn sie sich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts von reinem siedendem Wasser löse; Kirwan zog die Grenze enger, indem er Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen von siedendem Wasser als das Kennzeichen eines Salzes betrachtete. Des Erstern Ausspruch vertheidigte noch 1795 Hildebrandt, obgleich man damals schon ziemlich allgemein die Inconsequenz einsah, welche aus einer solchen Bestimmung hervorging, daß hiernach z. B. zwar das salpe-

---

dem 13. Jahrhundert, in welcher die hauptsächlichsten Ansichten der Alchemisten dargestellt sind, welche in großer Menge persönlich redend, unter meist fingirten Namen, wie Acsubofen, Erictes, Socrates, Bacoscus u. a., aufgeführt werden. Die arabisch klingenden Namen hielten spätere Alchemisten für die arabischer Weisen oder gar Herrscher.

tersaure Blei ein Salz ist, aber nicht das schwefelsaure, daß ebenso der Schwerspath nicht zu den Salzen zu rechnen wäre, u. s. w.

Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen.

Immer deutlicher trat die Zweckmäßigkeit des Vorschlages hervor, die Benennung Salz auf die Substanzen einzuschließen, welche man schon früher als Mittelsalze oder zusammengesetzte Salze von den sauren und den alkalischen Salzen unterschieden hatte, auf die Substanzen, welche aus einer Säure und einer Basis zusammengesetzt sind. Dieser Vorschlag ging hauptsächlich aus den Entdeckungen hervor, welche Lavoisier über die Zusammensetzung der Säuren machte; indem er diese als eine eigenthümliche Klasse analoger Verbindungen hinstellte, trennte er sie zugleich, auch in der Benennung, von den Salzen, und damit war zu einer abgesonderten Betrachtung der Säuren, Salze und Alkalien Veranlassung gegeben. Nur langsam drang indeß diese Beschränkung des Begriffs Salz durch; so rechnete Fourcroy in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie noch 1793 die Säuren, Alkalien und alkalischen Erden zu den Salzen, und unterschied jene als sels primitifs von den sels composés, den eigentlichen Salzen. In Deutschland war es unter den bedeutenderen Chemikern zuerst Trommsdorff, welcher den Alkalien und Säuren den Charakter eines Salzes absprach, und als ein solches nur eine Zusammensetzung von Säuren und Basen anerkannte. Die Chemiker, welche ihre Ausbildung unabhängig von Lavoisier's Einfluß erhalten hatten, hingen meist an der alten Classification noch fest; so z. B. blieb Gren ein Anhänger derselben. Erst in dem Anfange des jetzigen Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Salz den Substanzen ausschließlich beigelegt, welche man als aus Säure und Basis gebildet betrachtete.

Wir haben in dem Vorhergehenden angegeben, wie früher der Begriff Salz unbestimmt war, wie man lange die Säuren und Alkalien mit den eigentlichen Salzen zusammenwarf, und erst spät diese Begriffe schärfer sonderte. Eine genauere Einsicht in Betreff des letztern Punktes ergiebt sich indeß erst bei der Betrachtung, wie für jede einzelne Klasse dieser Körper sich die Kenntnisse genauer feststellten, und hierzu wollen wir jetzt übergehen.

Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren.

Erste Erkenntniß saurer Substanzen.

Die einzige Säure, von welcher die Alten Kenntniß hatten, war der Essig. Den Begriff »sauer« überhaupt bezeichneten die Griechen und die Römer entweder genau mit demselben Wort, wie den Essig, oder mit einem nahe verwandten (ὄξος Essig, ὀξύς sauer; acetum Essig, acidus sauer). In chemischer Beziehung findet sich bei Dioskorides Nichts mitgetheilt, was die Eigenschaften des Essigs als einer Säure charakterisire; bei Plinius nur, daß der Essig, auf (kalkige) Erde gegossen, ein Aufschäumen hervorbringe. Dieses Aufbrausen des Essigs war schon den Israeliten bekannt gewesen; in den Sprüchwörtern Salomo's ist schon davon ein Gleichniß entlehnt, in ähnlichem Sinne, wie noch jetzt der Ausdruck Aufbrausen Gebrauch findet (»Wer einem bösen Herzen Lieder singt, das ist wie ein zerrissen Kleid im Winter, und Essig auf der Kreide,« übersetzte Luther). Die auflösende Kraft des Essigs auf mancherlei mineralische Substanzen hatte man gleichfalls bemerkt; bekannt ist die von Plinius mitgetheilte Erzählung, daß Cleopatra, um die Wette zu gewinnen, in einer Mahlzeit eine Million Sestertien zu verzehren, Perlen von noch größerm Werth in Essig aufgelöst und die Flüssigkeit getrunken habe. Von der Wahrnehmung, daß der Essig einzelne Mineralien auflöst, scheint auch die übertriebene Vorstellung herzurühren, die man sich im Alterthum von seiner zerstörenden Kraft auf alle Felsarten machte, wie denn Livius und Plutarch berichten, daß Hannibal auf seinem Zug über die Alpen die Felsen vermittelst Essigs weggeräumt habe, und Vitruv namentlich angiebt, daß Kieselfelsen, welche weder Feuer noch Eisen angreife, erhitzt und mit Essig benetzt davon aufgelöst werden.

Bemerkt war also zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung von dem Essig, der damals allein bekannten Säure, die Fähigkeit, mit gewissen Stoffen ein Aufbrausen zu bewirken, und sich mit gewissen Körpern zu Auflösungen zu verbinden. Diese Merkmale gewinnen an Wichtigkeit und wurden zu Kennzeichen einer eigenen großen Klasse von Körpern, als man andere Substanzen darstellen lernte, welchen gleiche Eigenschaften zukommen.

Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren.

Der ersten Vermehrung der Kenntnisse über die Säuren begegnen wir bei den Arabern; Geber kennt die Bereitung des Scheidewassers und spricht undeutlich von der Schwefelsäure. Die Alchemisten des Abendlands fügten der Lehre von den Säuren neue vorbereitende Arbeiten hinzu; Basilius Valentinus entdeckte die Bereitung der Salzsäure und verbesserte die der Schwefelsäure. Wir wollen hier nicht alle Säuren ihrer Entdeckung nach zusammenstellen; für unsern Zweck genügt die Erinnerung, daß die Kenntniß organischer Säuren von 1600 an zunahm, wo Turquet de Mayerne um 1608 die Benzoësäure, Oswald Croll zu derselben Zeit die Bernsteinsäure kennen lehrte. Auf die Existenz animalischer Säuren lenkten Hiärne's Beobachtungen über die Ameisensäure um 1700 die Aufmerksamkeit der Chemiker. In dem 18. Jahrhundert gewann die Kenntniß der Säuren neue Ausdehnung; Stahl zeigte an dem Vitriolöl und der schwefligen Säure, daß aus einer Säure durch Veränderung ihrer Mischung eine neue Säure entstehen kann; Homberg fügte den bisher bekannten mineralischen Säuren 1702 das Sedativsalz hinzu, und die Phosphor- und die Kohlensäure wurden bald als gleichfalls dahin gehörig erkannt; Scheele zeigte endlich, daß es Säuren mit metallischer Grundlage gebe, und vergrößerte bedeutend die Zahl der bekannten organischen Säuren. Ueber die Entdeckung und das Studium jeder einzelnen Säure werde ich in dem Folgenden noch besonders handeln; hier war nur die Erkenntniß der hauptsächlichsten Substanzen dieser Art, welche die ersten Anhaltspunkte zur Erkenntniß ganzer Klassen von Körpern abgaben, zu berühren.

Definition der Säuren.

Die gemeinsamen Kennzeichen, an welchen man die Säuren als zusammengehörende Körper bestimmen lernte, wollen wir nun besprechen. Schon oben haben wir der Beobachtungen erwähnt, die man hinsichtlich des Auflösungsvermögens der ersten bekannten Säure, des Essigs, gemacht hatte. Daß alle Säuren kräftige Auflösungsmittel sind, ließ sie zuerst zusammenstellen. Bei Geber wird die Salpetersäure immer geradezu als aqua dissolutiva bezeichnet, und ebenso die durch Destillation des Alauns erhaltene Flüssigkeit.

Sehr spät erst studirte man die anderen, jetzt noch vorzüglich berücksichtigten, Kennzeichen, welche entscheiden lassen, ob ein Körper eine Säure ist. Tachenius in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis

Definition der Säuren.

(1668) machte vorzüglich darauf aufmerksam, daß der wesentliche Charakter einer Säure darin bestehe, daß sie sich mit Alkalien zu Salzen verbinde, und erklärte demgemäß bereits die Kieselerde für eine Säure. Genauer noch nach allen Seiten charakterisirte Boyle die Säuren, nach ihrer auflösenden Kraft, die sie auf verschiedene Körper mit verschieden großer Energie ausüben, und nach ihren Eigenschaften, Schwefel und andere Substanzen, die in Alkali gelöst sind, aus ihrer Auflösung niederzuschlagen; ferner dadurch, daß sie die blaue Farbe vieler Pflanzen in Roth und die rothe anderer Pflanzen in Hochroth verwandeln, daß sie die durch die Alkalien veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen, und endlich, daß sie ihre hervorstechendsten Eigenschaften durch Vereinigung mit Alkalien verlieren, wobei sie Mittelsalze bilden. Diese Kennzeichen der Säuren bleiben nun stets die als gültig betrachteten, und werden zur Definition dieser Klasse von Körpern angewandt. Ich gebe aus den folgenden Zeiten beispielshalber noch die Aussprüche einiger Chemiker, welche Substanzen, über deren saure Natur man ungewiß war, betreffen. Fr. Hoffmann erklärte 1723, der spiritus mineralis der Gesundbrunnen (die Kohlensäure) sei saurer Natur, weil er in Wasser aufgelöst den Lackmus röthet. Bergman gab 1774 als überzeugende Beweise dafür, die Kohlensäure als eine Säure zu betrachten, die Umstände an, daß ihre Auflösung in Wasser sauer schmeckt und Lackmus röthet, daß sie selbst mit Alkalien sich zu krystallisirten Salzen verbindet, und daß sie zugleich die ätzenden Eigenschaften der Alkalien aufhebt.

Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren.

Wir wollen noch Einiges über die Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren anführen. Glauber's Furni novi philosophici (1648) enthalten die ersten allgemeineren Angaben in Beziehung hierauf, daß nämlich die Schwefelsäure die Substanzen, welche in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst sind, von diesen abscheidet und mit sich vereinigt; Tachenius sprach in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis (1668) schon über die Säuren von ungleicher Stärke allgemein aus, daß die stärkere die schwächere aus ihren Verbindungen verdränge; Boyle und Stahl kannten gleichfalls die verschiedene Stärke der verschiedenen Mineralsäuren recht gut. Aus den von Homberg 1699 angestellten Versuchen über die Gewichtszunahme einer gewissen Menge Potasche, wenn sie mit einer Säure gesättigt und entwässert wird (die ich in dem II. Theile, Seite 355, mitgetheit habe), schloß man, daß alle Säuren in Beziehung auf ihre Stärke

Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren.

darin besonders verschieden seien, daß dieselben Gewichte von ihnen wirklich saures Wesen und Wasser in sehr ungleichen Verhältnissen enthalten; daß der Essig eine schwächere Säure als die Schwefelsäure ist, weil in einer bestimmten Gewichtsmenge des besten Essigs weniger wirkliche Säure und mehr Wasser enthalten ist, als in derselben Gewichtsmenge Schwefelsäure. Da nach Homberg's Versuchen eine bestimmte Menge Laugensalz bei der Sättigung durch verschiedene Säuren von ihnen nahe gleichviel wirklich saures Wesen aufnimmt, so schloß Boerhave 1732 daraus, alle Säuren seien in Bezug auf ihre sättigende Kraft gleich stark; und er fragte, ob der Essig nicht eine so starke Säure wäre, als das Vitriolöl, wenn man den erstern mit einem so geringen Wassergehalt darstellen könnte, als das letztere. Diese Art von Betrachtungen setzten sich später fort in Bergman's und Kirwan's Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Größe der Verwandtschaft der Säuren zu den Alkalien und den Gewichtsverhältnissen, in denen sie sich neutralisiren; wir haben darüber bereits im II. Theile, Seite 313 ff., berichtet.

Die erwähnten Versuche von Homberg enthalten zugleich die erste rationelle Untersuchungsweise, den Gehalt an wirklicher Säure in einer Mischung aus Säure und Wasser zu bestimmen. Damals auch bereits bediente man sich des specifischen Gewichts als eines Hülfsmittels, auf die größere oder geringere Stärke einer Säure zu schließen, allein nur zum Zweck einer annähernden Vergleichung; genaue Tabellen, welche für die wichtigsten Säuren das jedem Mischungsverhältniß mit Wasser zugehörige specifische Gewicht angeben, construirte zuerst Kirwan; seine frühesten Resultate finden sich in den Philosophical Transactions für 1781 bis 1783, er erweiterte sie in einer neuen Arbeit von 1791, und gab seinen Tabellen 1801 endlich die Form, in welcher sie noch jetzt als die Kirwan'schen gebraucht werden.

Benennung der Säuren.

Hinsichtlich der Benennung der Säuren habe ich schon im Anfange dieses Abschnitts (Seite 8 und 9) einiges hierher Gehörige angeführt. Bei den Abendländern werden bis zum 18. Jahrhundert die Säuren, wie alle flüchtigen Körper, auch oft als spiritus bezeichnet, welches Wort alsdann geradezu Säure bedeutet. Ist von Salpetersäure die Rede, so bedeutet spiritus fumans die rauchende Salpetersäure; und ebenso bei andern Säuren. Ich hebe dies hervor, weil in einem neuern historischen Versuch der Ausdruck

spiritus fumans in einem solchen Zusammenhang irrig als Zinnchlorid (welches als spiritus fumans Libavii benannt wurde) gedeutet wird, und solche Irrthümer zu den unrichtigsten Resultaten in dem Verständniß älterer Schriftsteller führen müssen.

Eintheilung der Säuren.

Was die Eintheilung der Säuren betrifft, so ist die Unterscheidung der mineralischen von den vegetabilischen und animalischen schon ziemlich lange üblich. Schon Boerhave theilt 1732 die Säuren ein in acida vegetantia und acida fossilia, indem er zu den ersteren die in Pflanzen fertig gebildet vorkommenden oder durch Gährung (auch an die Kohlensäure erinnert er hier) oder durch Erhitzung aus Pflanzentheilen entstehenden Säuren rechnet, zu den letzteren aber die im Mineralreiche vorkommenden Säuren zählt, die er zugleich noch dadurch von den vorhergehenden unterscheidet, daß sie zur Auflösung der Metalle geschickter seien, und besonders durch die thierische Lebenskraft nicht verändert werden, was bei den vegetabilischen Säuren der Fall sei. Thierische Säuren kennt Boerhave nicht. — Der Ausdruck »fossile Säuren« ging bald in den »Mineralsäuren« über; Hellot unterscheidet schon 1736 die Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure als les trois dissolvants qu'on nomme acides minéraux. Diese Eintheilung blieb herrschend; bei den Anhängern von Stahl's Schule, z. B. in dem Lehrbuche von Juncker (1730) finden sich bald als eine eigene Klasse von Säuren noch die animalischen, als welche man damals besonders die Säure in den Ameisen anführte. Die genauere Unterscheidung dieser und der vegetabilischen Säuren von den mineralischen wird in der Geschichte der organischen Chemie noch ausführlicher erörtert werden.

Mit dem Sturz der phlogistischen Chemie kommt zu dieser, bisher allein üblichen, Eintheilungsweise der Säuren noch eine andere. Die Zusammensetzung der Säuren wird jetzt genauer untersucht, und die Antiphlogistiker unterscheiden Säuren mit bekanntem und mit unbekanntem Radical; die vegetabilischen und animalischen Säuren werden mit den unorganischen in Beziehung auf das Radical verglichen, und erstere als Säuren mit zusammengesetztem, letztere als Säuren mit einfachem Radical unterschieden. Diese Eintheilungen werden bei den Antiphlogistikern um 1790 etwa herrschend.

Die Eintheilung in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren datirt von 1812,

um welche Zeit die Existenz der letzteren von den meisten Chemikern zugegeben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu dem Gegenstande, der unter dem, was über die Säuren gearbeitet wurde, für die theoretische Chemie am wichtigsten ist, zu den Ansichten über ihre Constitution, über die Ursache ihrer gemeinsamen und charakteristischen Eigenschaften.

Ansichten über die Constitution der Säuren.

Am frühesten finde ich eine hierher gehörige theoretische Ansicht bei Becher ausgesprochen. Nach der durch ihn hauptsächlich in die Chemie eingeführten Methode zu generalisiren, daß man nämlich die analogen Eigenschaften verschiedener Körper als auf einem Gehalt an einem gemeinsamen Bestandtheil beruhend ansah, sprach er auch in seiner Physica subterranea 1669 für die Säuren aus, daß sie ihre saure Eigenschaften einer Ursäure verdanken, als deren verschiedenartige Verunreinigungen die verschiedene Säuren gewissermassen zu betrachten seien. Alle Salze betrachtete Becher als Mischungen einer elementaren Erde mit Wasser; daraus entstehe besonders das Acidum primigenium oder universale, welches sich mit elementarer Erde noch weiter verbindend die verschiedenen Säuren hervorbringe. Diese Ursäure scheint er am reinsten in der Salzsäure, die aber noch mit kalkiger Erde verunreinigt sei, gefunden zu haben; Acidum universale est spiritus salis, calcis terra alteratus, ist der kürzeste Ausspruch, den er über diesen Gegenstand in dem oben angeführten Werke thut. (Die Salzsäure scheint übrigens schon Glauber für das ursprünglich allein saure Wesen, und die anderen Säuren als Verunreinigungen davon betrachtet zu haben; er ist indeß in Bezug hierauf zu undeutlich, als daß sich etwas Genaueres angeben ließe.)

Becher.

Die mit Becher gleichzeitigen Chemiker berücksichtigten die Frage weniger, durch welche Ursache die gemeinsamen Eigenschaften der Säuren hervorgebracht werden.

Sylvius de le Boë spricht sich um 1660 bis 1670 in mehreren Schriften dahin aus, daß alles Aetzende und Scharfe diese Eigenschaften nur von einem Gehalt an Feuermaterie habe, und daß somit die Säuren wie die Alkalien Feuer in ihrer Mischung enthalten. — N. Lemery, den Ansichten getreu, die wir ihn über die Ursache der Affinitätserscheinungen entwickeln sahen (II. Theil, Seite 308 f.), sucht dies Gemeinsame der Säuren darin, daß ihre Moleküle spitzig sind, und die verschiedenen Wir-

Sylvius.

Lemery.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Lemery.

kungen der verschiedenen Säuren in der verschiedenen Gestalt jener Spitzen. In seinem Cours de chymie (1675) drückt er sich darüber folgendermaßen aus: Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée qu'est celle d'un sel (acide), qu'en admettant aux parties qui le composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans les particules de sels pointues, lesquelles sont en agitation, et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le gouter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picottements sur la langue, semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve demonstrative et convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières differentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leur crystalisation; ces crystaux sont composéz de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aigues des différentes sortes d'acide; c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide penétre et dissout bien un mixte, qu'un autre ne peut pas rarefier. Ueber den letzteren Punkt, die verschiedene Stärke und Wirkung der Säuren, äußert er an einer andern Stelle noch: Quoyque nous nous apercevions que les acides font tous un mesme effet, qui est de picotter et de penetrer, ils different néanmoins tous en figures de pointes; car selon qu'ils ont receu plus ou moins de fermentation, ils ont aussi, par conséquent, des pointes plus ou moins subtiles, aigues et legeres. Die Frage nach etwas Gemeinsamem in der Zusammensetzung berührt er gar nicht.

Mayow.

Eine ähnliche Ansicht, daß das Sauersein mit einer besonders scharfen und schneidenden Form der kleinsten Theilchen der Säuren zusammenhänge, hatte auch Mayow (vergl. bei der Geschichte der Schwefelsäure); doch behauptete dieser auch, in allen Säuren sei Ein gemeinsamer Bestandtheil. Mayow nahm (in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669) als Bestandtheil der Luft einen spiritus nitro-aëreus an, welcher zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens diene (vgl. die Ansichten

über die Atmosphäre in diesem Theil); derselbe Körper, glaubte er, bringe die verschiedenen Säuren hervor, indem er sich mit verschiedenen salinischen Substanzen verbinde. Er faßt seine Ansichten zusammen: Ita demum ostendere conatus sum, quod salia quaecunque acida a particulis salinis, spiritus nitro-aërei ope, ad fluorem sive fusionem evectis (flüssig gemachten) producantur; et insuper qua ratione id fiat. Quoad differentiam liquorum acidorum, eam a diversitate salium, e quibus iidem constituuntur, procedere putandum est; uti etiam ex eo, quod salia fixa nunc magis, nunc vero minus a spiritu nitro-aëreo atterantur exacuanturque. Et tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est et similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aëreae igneaeque veluti in subjecto idoneo hospitantur.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Mayow.

Was Becher über eine Primitivsäure geäußert hatte, welche in allen Säuren enthalten sei, nahm Stahl wieder auf; seine Meinung darüber hat er vorzüglich in seinem Werke »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen« (1723) ausgesprochen und noch in mehreren anderen seiner Schriften angedeutet; bündiger zusammengefaßt wurde sie von seinen Schülern, die alle darin übereinstimmen, als seine Ansicht anzugeben, daß die Schwefelsäure die einzig für sich selbst wesentlich salzartige Substanz, der einzige salzartige Grundstoff sei, welcher durch seine mit verschiedenen anderen nicht salzartigen Substanzen einzugehenden Verbindungen die unzählbare Menge von weniger einfachen salzartigen Gemischen erzeugen könne. Unter salzartig wird aber in der Stahl'schen Schule vorzugsweise sauer verstanden; obgleich Stahl die Säuren, Alkalien und die Verbindungen aus beiden alle als Salze bezeichnet, findet er doch in der stärksten Säure das eigentliche Musterbild eines Salzes. Weiter aber soll nach Stahl jene Universalsäure, die Schwefelsäure, einzig und allein ein Grundstoff zweiter Ordnung sein, welcher aus der Vereinigung des elementaren Wassers und der elementaren Erde hervorgehe, alle anderen salzartigen Substanzen aber complicirtere Verbindungen. So galt die Salpetersäure bei den Anhängern Stahl's für Primitivsäure, die durch Putrefaction verändert und mit etwas Phlogiston vereinigt sei, die Salzsäure für Primitivsäure, die durch ein mercurialisches Princip verdünnt sei, von welchem letzteren übrigens Stahl selbst sagt, er wünsche, daß das Dasein dieses besonders von Becher vertheidigten Grundstoffes ebenso gut bestätigt

Stahl.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Stahl.

sein möge, als das des Phlogistons. So versicherte auch Stahl, er habe die Schwefelsäure in Salpeter- und Salzsäure verwandelt, und aus dieser letzteren die Primitivsäure wieder hergestellt, ohne indeß über seine Versuche Genaueres anzugeben.

Diese Theorie über die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren blieb bis zu dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie die allgemein angenommene. Keiner unter Stahl's Nachfolgern suchte die Ursache der gleichen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalt an einem an und für sich nicht sauren Stoff, sondern alle hielten die Erklärung für besser, daß alle Säuren nur Verbindungen einer und derselben Ursäure seien, deren letzteren saure Eigenschaften durch die Vereinigung mit anderen Substanzen modificirt würden. Darüber, welches diese Ursäure sei (die bei den verschiedenen Schriftstellern als Acidum primigenium, primitivum, primordiale, universale, catholicum u. a. bezeichnet wird), theilten sich später die Meinungen, doch blieb Stahl's oben besprochene Ansicht die am meisten herrschende; auch Macquer war Anhänger derselben, und in seinem Dictionnaire de chymie (1778) findet man sie als die wahrscheinlichste Theorie der Säuren vorgetragen. Von 1764 an vertheidigte J. F. Meyer, daß ein besonderes ätzendes Princip, welches namentlich beim Brennen des Kalkes aus dem Feuer in diesen übergehe und das er Acidum pingue nannte, auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften aller Säuren sei; Sage bemühte sich 1777, die Phosphorsäure zur Ursäure zu erheben, aber schon 1786 hatte er seine Ansicht geändert und nahm eine besondere Feuersäure, acide igné, an, die der Ursprung aller anderen Säuren sei; diese Feuersäure gebe, mit Phlogiston und Wasser vereinigt, die Lebensluft (den Sauerstoff), mit Phlogiston im Ueberfluß vereinigt die brennbare Luft (den Wasserstoff); je nach den Beimischungen erscheine sie als Phosphorsäure, wie in den thierischen Körpern, oder als Schwefelsäure, oder, durch Putrefaction verändert, als Salpetersäure und Salzsäure.

Macquer.

J. F. Meyer.

Sage.

Die Zeiten waren indeß vorbei, wo solche allgemeine und durch keine Versuche unterstützte Behauptungen bei den Chemikern Glück machen konnten; Lavoisier hatte eine andere Art zu forschen in die Chemie eingeführt. In Bezug auf die Säuren bemühte er sich, auf experimentalem Wege das Gemeinsame in ihrer Zusammensetzung aufzufinden; er fand es in der Substanz, die schon Mayow unter seinem Spiritus nitro-aëreus verstanden zu haben scheint, und welche Lavoisier genauer als Sauerstoff kennen lehrte.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Scheele.

Etwas früher als Lavoisier hatte zwar schon Scheele (in seiner Abhandlung von Luft und Feuer 1777) in der Feuerluft (dem Sauerstoff) den Ursprung aller Säuren zu finden geglaubt; »ich bin geneigt zu glauben,« sagt er hier, »daß die Feuerluft aus einem zarten Feuerwesen, mit Phlogiston verbunden, bestehe, und es ist wahrscheinlich, daß alle Säuren ihren Ursprung von der Feuerluft erhalten.« Später entwickelte er seine Meinung deutlicher, aber in einer Weise, welche von Lavoisier's Ansichten weit entfernt ist. Nach Scheele besteht die Lebensluft aus salinischer Materie, Wasser und wenig Phlogiston; wird ihr ein Theil des Phlogistons entzogen, so entsteht Luftsäure (Kohlensäure), wird ihr alles Phlogiston entzogen, Salpetersäure. Scheele's Vorstellung entsprach somit der in den ersten Jahrzehnten unseres Zeitalters für wahr gehaltenen Theorie über die Zusammensetzung der Säuren nicht.

Lavoisier.

Lavoisier begründete diese, auf zahlreiche eigene Untersuchungen gestützt und durch gleichzeitige Entdeckungen anderer Chemiker in seinen Forschungen über diesen Gegenstand begünstigt. Die Entwicklung seiner Ansichten über diesen Gegenstand haben wir schon im I. Theil (Seite 308 f.) besprochen, und brauchen hier nur an die wichtigsten Momente zu erinnern, welche Lavoisier's Lehre von den Säuren vorangingen. Die Erkenntniß (1774), daß Verbrennung und Verkalkung auf der Verbindung eines verbrennlichen Körpers oder eines Metalls mit Sauerstoff beruhen, war der Grundstein, auf welchen er seine Theorie aufbaute. An sie schloß sich zunächst die Entdeckung (1775), daß die fixe Luft, das Product der Verbrennung der Kohle, eine Verbindung aus Kohle und Sauerstoff sei; daß die Salpetersäure Sauerstoff enthält, zeigte er 1776, daß die Phosphorsäure aus Phosphor und Sauerstoff bestehe, bewies er 1777; ebenso folgte aus seiner Erkenntniß des Verbrennungsprocesses, daß die schweflige Säure aus der Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerstoff entstehe. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure zeigte er, noch 1777, durch ihre Zerlegung in Sauerstoff und schweflige Säure. Auf diese Thatsachen gestützt, hielt Lavoisier seit 1778 den Gehalt an Sauerstoff für etwas allen Säuren Gemeinsames und für die Ursache ihrer sauren Eigenschaften, und gab ihm demgemäß den Namen: säureerzeugender Stoff (Oxygène). In Lavoisier's System wurden von jener Zeit an alle Säuren als Sauerstoffverbindungen betrachtet, in welchen der andere Bestandtheil theils ein darstellbarer unzerlegbarer (wie in der Schwefel-, Kohlen-, Phosphorsäure rc.), theils ein nicht darstellbarer, wahrscheinlich unzerlegbarer (wie in der Salz- und

Ansichten über die Constitution der Säuren.

Flußsäure), theils ein nicht darstellbarer, zusammengesetzter Körper (wie in den organischen Säuren) sei. Der Sauerstoff wurde jetzt als das säurebildende Princip betrachtet.

Bestreitung der Lavoisier'schen Säuretheorie.

Hinsichtlich der Einwürfe, welche von Seiten der Phlogistiker gegen Lavoisier's Ansichten gemacht wurden, verweise ich hier auf den folgenden Abschnitt, wo über die Versuche zur Vertheidigung des phlogistischen Systems ausführlicher berichtet werden wird. Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, wurde bald anerkannt, aber die von ihm daraus gezogene Folgerung, daß der Sauerstoff das acidificirende Princip sei, bald bestritten. Schon Berthollet erklärte sich 1789 dagegen, daß alle Säuren als sauerstoffhaltig, daß der Gehalt an Sauerstoff als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, auf seine Untersuchung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure gestützt, die sauerstofffrei doch saure Eigenschaften zeigen. Sein Widerspruch wurde indeß wenig beachtet, und Lavoisier's Ansicht blieb die allgemein angenommene; das Vertrauen auf die Richtigkeit derselben ging weit genug, um ihre Autorität als Unterstützung der Annahme gelten zu lassen, daß Schwefel und Stickstoff Sauerstoff enthalten, weil sie ohne weiteren Zutritt von Sauerstoff Säuren bilden können. Erst die Arbeit von Gay-Lussac und Thénard 1809 über die Salzsäure und H. Davy's Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers (vergl. die Geschichte des Chlors) führten dahin, daß man an Säuren glaubte, die keinen Gehalt an Sauerstoff haben. Davy zuerst stellte als die einzig richtige Ansicht über die Constitution des salzsauren Gases auf, daß es nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe; bald mehrten sich die Beweise für die Existenz von sauerstofffreien Säuren; Gay-Lussac's Entdeckung der Jodwasserstoffsäure (1814), seine Bestätigung, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte (1815), wurden die nächsten Stützen der neuen Ansicht über die Säuren, die nicht ohne hartnäckigen Widerstand von Seiten der Anhänger der Lavoisier'schen Theorie in die Wissenschaft eingeführt wurde. Erst von 1820 an, wo Berzelius sich der Davy'schen Ansicht über die Salzsäure anschloß, wurde diese allgemein angenommen.

H. Davy.

Mit der Annahme von Davy's Ansicht war die Existenz zweier verschiedenen Klassen von Säuren zugegeben, von sauerstoffhaltigen, und von sauerstofffreien. In Bezug auf die ersteren erkannte man indeß, daß der Sauerstoffgehalt in ihnen nicht als die alleinige Ursache ihrer sauren Eigen-

schaften gelten kann, und Berzelius namentlich machte (z. B. 1819 in seiner Theorie der chemischen Proportionen) darauf aufmerksam, daß der Sauerstoff nicht unbedingt als das principium aciditatis zu betrachten sei, sondern daß das Säurungsprincip jeder Säure in ihrem mit dem Sauerstoff verbundenen Radicale liege, daß der Sauerstoff in dieser Beziehung sich vollkommen indifferent verhalte, indem ja seine Verbindungen ebenso wohl die stärksten Salzbasen als die stärksten Säuren seien, je nach der Natur des Stoffes, mit dem er sich vereinige. So entfernte man sich jetzt von der Ansicht, daß die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalte an Einem Elementarbestandtheil zu suchen sei; ebenso wenig, wie Berzelius in den Sauerstoffsäuren den Sauerstoff als diese Ursache anerkannte, hielten andere Chemiker in den wasserstoffhaltigen Säuren den Wasserstoff dafür. Gay-Lussac hielt es 1815 für wahrscheinlich, daß in der Chlorwasserstoffsäure das Chlor, in der Jodwasserstoffsäure das Jod u. s. w. das Acidificirende sei, meinte aber doch, in der Nomenclatur sei das Gemeinsame zu berücksichtigen, und der Name Wasserstoffsäuren für solche Verbindungen beizubehalten. Auch Davy hielt früher den elektronegativeren Bestandtheil einer Säure für den säurenden Theil derselben, und sah in dem Wasserstoff der Wasserstoffsäuren die säuerungsfähige Grundlage, in dem damit verbundenen Chlor, Jod u. s. w. das säurende Princip; in seinen Elements of chemical philosophy (1812) namentlich stellte er das Chlor neben den Sauerstoff, und auf seine Autorität hin betrachteten viele Chemiker diese beiden Substanzen als Säurebilder; wie der Sauerstoff mit dem Schwefel, so vereinige sich das Chlor mit dem Wasserstoff zu einer Säure. Später entwickelte Davy seine Ansichten in anderer Weise, und was er da vorbrachte, ist der Ausgangspunkt der Discussionen über die Constitution der Säuren, welche noch jetzt nicht erledigt sind. In zwei Abhandlungen von 1815, über die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und über die Zersetzung der chlorsauren Salze durch Säuren, äußerte er sich dahin, daß in dem Jodsäurehydrat die sauren Eigenschaften mit dem Gehalt an Wasserstoff in Verbindung stehen, daß der Wasserstoff in diesem Körper ersetzbar sei durch Metalle, und daß man sich in dieser Weise die Constitution der jodsauren Salze denken könne; daß dem Wasserstoff ein wesentlicher Antheil an der Säurebildung zuzuschreiben sei, da er mit dem Jod allein, wie in der Verbindung mit 1 Aequivalent Jod und 6 Aequivalenten Sauerstoff Säuren bilde. Ebenso betrachtete er es hier als wahr-

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

scheinlich, daß das Chlorsäurehydrat seinen sauren Charakter dem Gehalt an Wasserstoff verdanke, und daß es den chlorsauren Salzen analog sei, deren Metallgehalt in ihm durch Wasserstoff vertreten sei. Davy trennte hier gewissermaßen die chlorsauren und die jodsauren Salze von den anderen sauerstoffsauren Salzen, und zwar, weil den ersteren aller Sauerstoff entzogen werden kann, und ihnen doch der salzartige und neutrale Charakter bleibt; zunächst für die Chlorsäure und die Jodsäure stellte er die Behauptung auf, daß ihre sog. Hydrate die eigentlichen Säuren seien, daß in der Zusammensetzung dieser Hydrate das Wasser nicht als olches enthalten sei, daß der Gehalt an Wasserstoff in ihnen als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, und daß man ihre Salze als aus Metall einerseits, aus Chlor oder Jod mit sämmtlichem Sauerstoff verbunden andererseits, zusammengesetzt ansehen müsse. Gay-Lussac wandte dagegen 1816 ein, daß die schwefelsauren und salpetersauren Salze ohne Zweifel aus Säure und oxydirtem Metall bestehen, ihre Hydrate aus wasserfreier Säure und Wasser, was als solches in ihrer Zusammensetzung enthalten sei. Gleichfalls 1816 sprach Davy in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren sich dahin aus, daß es unrichtig sei, einen bestimmten Körper als acidificirendes oder alkalisirendes Princip hinzustellen, indem dies nichts Anderes sei, als die qualitates occultas in die Wissenschaft wieder einführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermolecüle (corpuscular arrangement) bedingt. Daß die schwefelsauren und die salpetersauren Salze wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure als solche enthalten, sei gänzlich unbewiesen; die Existenz einer wasserfreien Salpetersäure sei eine bloße Hypothese; aus keinem schwefelsauren oder salpetersauren Salz lasse sich eine Säure ohne Dazwischenkunft eines wasserstoffhaltigen Körpers erhalten. Nur sehr wenige Neutralsalze, meinte Davy, enthalten Säure und Base als solche.

Davy's Ansichten scheinen in Folgendem zusammengefaßt werden zu können: Chlorkalium ist ein neutrales Salz, und ein neutrales Salz bleibt es auch noch, wenn so viel Sauerstoff zutritt, daß aus ihm chlorsaures Kali wird. In diesem Falle ist nicht anzunehmen, daß der Sauerstoff an das Kalium und an das Chlor getheilt sei. Das chlorsaure Kali enthält nicht Kali und sog. Chlorsäure als nähere Bestandtheile, sondern Kalium, Chlor und Sauerstoff. Diese Bestandtheile ordnet Davy in der Art, daß er Kalium einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits setzt,

weil er die Analogie des Salzes mit dem Chlorsäurehydrat im Auge hat, worin er Wasserstoff einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits annimmt, und wiederum macht er diese Anordnung deßhalb, weil er an einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Wasserstoff und dem sauren Charakter der Verbindung glaubt. Davy betrachtet das chlorsaure Kali als eine Tripelverbindung, und nicht als eine binäre; er ist nicht der Ansicht, daß das Chlorsäurehydrat die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Körpers sei, der sich hier wie ein einfacher, wie das Chlor verhalte.

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

Erst mit der Aussprechung der letzteren Ansicht ist aber der Schritt gethan, der die Frage über die Constitution der Säuren in der Form erscheinen läßt, wie die Gegenwart sie discutirt. Dulong *) betrachtete zuerst (1816) ein sog. Säurehydrat in der Art, daß er den Wasserstoff als den einen, eine Verbindung als den andern näheren Bestandtheil in ihr annahm; er zuerst betrachtete ein Säurehydrat als eine binäre Verbindung, bestehend aus einem Element und einem zusammengesetzten Körper, und die Salze analog als bestehend aus Metall und diesem zusammengesetzten Körper. An der Oxalsäure entwickelte er seine Ansicht ausführlicher; in dem sog. Hydrat erklärte er den Wasserstoff und die Kohlensäure für die näheren Bestandtheile; er betrachtete das Hydrat als die Wasserstoffsäure der Kohlensäure. In ähnlicher Weise betrachtete er das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat als Wasserstoffsäuren zusammengesetzter Salzbilder.

Dulong.

Dulong's Ansicht fand bei ihrer Aufstellung den entschiedensten Widerspruch; ausgezeichnete Chemiker betrachteten sie als zu Absurditäten führend. Von den Beweisen, die man gegen sie geltend machte, will ich hier nur

---

*) Dulong war 1785 zu Rouen geboren; in seinem sechszehnten Jahre trat er in die polytechnische Schule ein, und widmete sich dann dem Studium der Medicin, welche er auch einige Zeit hindurch zu Paris ausübte, bald aber wieder aufgab, um sich ganz physikalischen und chemischen Untersuchungen hinzugeben. Bei der Untersuchung des Chlorstickstoffs verlor er 1811 ein Auge und drei Finger, was ihn jedoch nicht abhielt, gleich nach seiner Heilung die Versuche darüber fortzusetzen. Er wurde später Professor zu Alfort, und 1823 Mitglied der Akademie der Wissenschaften; diese ernannte ihn auch 1832 an Cuvier's Stelle zu ihrem beständigen Secretär für die Naturwissenschaften, welche Stelle er jedoch seiner Gesundheitsverhältnisse wegen nicht lange bekleiden konnte. Früher schon Professor der Physik an der polytechnischen Schule, wurde er 1830 zum Studiendirector an derselben ernannt. Er starb 1838.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Dulong.

einen von Gay=Lussac noch 1816 gegebenen anführen, der, wie es scheint, darauf beruht, daß man damals noch nicht wußte, daß die Salze des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren noch die Elemente des Wassers als wesentliche Bestandtheile enthalten; daß man glaubte, diese Salze bestehen aus sog. wasserfreier Säure und Ammoniak, mit Krystallisationswasser, welches eigentlich nicht zu ihrer Constitution gehöre. In Beziehung auf das Schwefelsäure= und das Salpetersäurehydrat sagte Gay=Lussac: Mr. Dulong a présenté dernièrement une note, dans laquelle il considère ces corps comme des espèces d'hydracides; mais je ne puis être de son avis. — Si je combine avec l'ammoniaque le gas hydrochlorique ou sa dissolution dans l'eau, j'obtiens le même produit, et l'eau se sépare. Si je fais une combinaison semblable avec les acides chlorique, sulfurique et nitrique, aussi concentrés que possible, l'eau, ou si l'on veut les éléments de l'eau avec laquelle chaque acide est combiné, se sépareront également, et j'aurai des chlorates, des sulfates et des nitrates ne renfermant plus la portion d'hydrogène qui, dans l'opinion de Mr. Dulong, serait la cause de leurs propriétés acides. Par conséquent, les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le soufre et l'azote dans les chlorate, sulfate et nitrate d'ammoniaque, qui correspondent à celle de l'hydrogène avec le chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, devraient être des espèces d'hydracides; mais cette opinion ne peut être evidemment soutenue.

Solche Beweise waren damals schlagend. Die unrichtigen Grundlagen, auf denen sie beruhten, wurden bald erkannt; man lernte, daß die Elemente des Wassers mit denen der Sauerstoffsäure und des Ammoniaks nothwendig vereinigt sein müssen, damit sich ein sog. sauerstoffsaures Ammoniaksalz bilden könne. Aber die Ansicht, welche aus jenen Beweisen gegen die Gültigkeit der Dulong'schen Theorie hervorgegangen war, erhielt sich länger; länger dauerte es, bis die Wasserstoffsäurentheorie wieder aufgenommen, und als Leitfaden zur Lösung der schwierigsten Probleme in unserer Wissenschaft versucht wurde. Hierauf ausführlicher einzugehen, würde über die Grenzen einer Geschichte der Chemie weit hinausführen. Die Geschichte der Ansichten über die Säuren ist in dem Vorhergehenden soweit abgehandelt worden, daß ein Begriff darüber, wie die jetzigen Ansichten vorbereitet wurden, wohl genügend gegeben ist.

Entwicklung der Kenntnisse über die Alkalien und Erden.

Erste Erkenntniß alkalischer Substanzen.

Die besonderen Eigenschaften der Asche und der Flüssigkeit, welche durch Behandlung der ersteren mit Wasser entsteht, mußten schon früh bemerkt werden. Die ersten Mittheilungen über alkalische Substanzen sind uns von den Israeliten zugekommen, und sie betreffen vorzüglich ihre auflösenden und deßhalb reinigenden Eigenschaften; Asche wurde von diesem Volk bereits bei dem Waschen gebraucht, und als zu demselben Zweck angewandt wird von seinen Schriftstellern eines Stoffs unter dem Wortlaut neter erwähnt, welcher das nitrum der Römer, die heutige Soda, gewesen zu sein scheint. Unter den Griechen kannte Aristoteles die Bereitung eines salzartigen Körpers durch Auslaugen von Holzasche und Abdampfen, ohne aber der besonderen Eigenschaften weiter zu erwähnen. Dioskorides verweilt vorzugsweise bei den medicinischen Eigenschaften der Soda, die er unter verschiedenen Namen anführt; auch deutet er auf ihr Vermögen hin, Oel aufzulösen. Ebenso Plinius, der noch ihrer Fähigkeit, sich mit Schwefel zu vereinigen, gedenkt, und auch weiß, daß sie die Farbe grüner Pflanzen erhöht und zur Glasbereitung anwendbar ist, und daß schon damals statt ihrer ein aus Holzasche gewonnener Körper in den Handel gebracht wurde.

Dies waren ungefähr die Kenntnisse, welche die Alten über Alkalien hatten; ausführlicher werde ich bei der speciellen Geschichte des Kali's und Natrons darüber handeln. Bei den Arabern findet sich die Kenntniß, Alkali durch Verkohlung des Weinsteins zu gewinnen, und der Name Alkali stammt von ihnen her, welcher nach Einigen allgemein ein Product der Verbrennung bedeuten soll, nach Anderen die Bezeichnung einer Pflanze ist, die zur Potaschebereitung vorzüglich angewandt wurde.

Erkenntniß der verschiedenen Alkalien.

So viel ist den folgenden Erörterungen in Bezug auf die erste Erkenntniß eines fixen Alkali's vorauszuschicken. Flüchtiges Laugensalz war den Alchemisten seit dem 13. Jahrhundert bekannt, aber erst viel später

Erkenntniß der verschiedenen Alkalien.

wurde es als mit dem fixen in Eine Kategorie gehörend angesehen; erst in dem 17. Jahrhundert werden beide Arten von Alkalien zusammengestellt. Um über die allmälige Erkenntniß der verschiedenen Alkalien eine vollständigere Uebersicht zu geben, erinnere ich hier, daß das fixe Alkali seit 1736 in mineralisches (Natron) und vegetabilisches (Kali) unterschieden wurde. Die Zahl der fixen Alkalien schien hierauf beschränkt bleiben zu sollen; Hahnemann machte zwar 1801 in öffentlichen Blättern bekannt, er habe ein neues feuerbeständiges Alkali dargestellt, welches für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit sei, und von dem er die Unze für einen vollwichtigen Friedrichsd'or zum Verkauf anbot; aber als die Berliner Chemiker Klaproth, Karsten und Hermbstädt das neue Alkali, welches von seinem Entdecker, weil es sich im Feuer stark aufblase, Alkali Pnëum oder Pneumlaugensalz genannt wurde, genauer untersuchten, so erkannten sie es als gewöhnlichen Borax. Erst 1817 kam zu dem Kali und dem Natron noch ein drittes feuerbeständiges Alkali, das Lithion, durch Arfvedson's Entdeckung hinzu.

Zusammenfassung der verschiedenen alkalischen Substanzen.

Ungeachtet schon frühe alkalische Substanzen bekannt waren, dauerte es doch ziemlich lange, bis der Begriff der Alkalinität bestimmter erfaßt wurde. Dieser Begriff war den Alchemisten nicht bekannt; über das Gemeinsame, was das fixe und das flüchtige Laugensalz verbinde, sprechen sie sich nicht aus. Der Name Alkali selbst kommt bei ihnen nur wenig vor; sal vegetabile oder sal tartari für das fixe, spiritus urinae für das flüchtige Laugensalz waren die gebräuchlicheren Benennungen. Als Prototyp der Alkalien betrachtete man das durch Auslaugen aus Asche gewonnene, schon früh mit dem Product der Verbrennung des Weinsteins als identisch erkannte Salz; in die lateinische Nomenclatur führt sich hieraus seit 1600 etwa die Bezeichnung sal lixiviosum, in die deutsche später die Bezeichnung Laugensalz für Alkali im Allgemeinen ein. Ein häufigerer Gebrauch des letzteren Namens und zugleich die Verbindung eines bestimmteren allgemeineren Begriffs mit demselben findet sich am frühesten bei den Jatrochemikern. Der Gegensatz zwischen den zwei Principien, welche sie als die Gesundheitsverhältnisse des menschlichen Leibes bedingend ansahen (zwischen der Säure und dem Laugensalz), ließ den Begriff der Alkalinität schärfer fassen; in dem Gegensatze zu dem der Acidität bildete er sich schnell aus. Van Helmont braucht zuerst das Wort Alkali öfter und allgemeiner, er spricht von Alcali

fixum, volatile, occultum u. s. w.; ebenso Sylvius de le Boë, und alle Folgenden.

Welche Körper man von jener Zeit an zu den Alkalien rechnete, ergiebt sich aus den Angaben über die Kennzeichen dieser Körperklasse, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Definition der Alkalien.

Unter die Kennzeichen, welche man zuerst dafür angab, gehört das Aufbrausen. Was den Alten darüber bekannt war, habe ich Seite 8 dieses Theiles schon angeführt. Van Helmont, um 1640, erwähnt des Aufbrausens der Alkalien mit Säuren, da, wo er von der Entstehung des spiritus sylvestris spricht. Sylvius de le Boë, sagt ausdrücklich in seiner Disputatio de chyli secretione (1659) Aufbrausen zeige immer das Zusammentreffen einer Säure mit einem Alkali an (in effervescentia semper observatur concurrere spiritus acidus et sal lixiviosum, corpusve lixivioso sale praeditum). N. Lemery in seinem Cours de chymie definirt 1675 geradezu: Pour ce qui est des Alkali, on les reconnaist quand on verse de l'acide dessus, car aussi-tost, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu' à ce que l'acide ne trouve plus de corps à rarefier (aufzulösen), und an einer andern Stelle giebt er den Begriff eines Alkali's folgendermaßen, nachdem er zuvor von dem Salze gesprochen hat, welches man durch Auslaugen der Asche erhält: à cause qu'on tire beaucoup de cette espèce de sel d'une plante qu'on appelle Kali, et en François Soude, on a donné par similitude le nom d'Alkali au sel fixe de toutes les plantes, et parce qu'en meslant une liqueur acide avec ce sel, il se fait une effervescence, on a appellé Alkali tous les sels volatiles ou fixes et toutes les matières terrestres qui fermentent avec les acides. So auch hebt Boyle in seinen Memoirs for the natural history of human blood, especially the spirit of that liquor (das flüchtige Laugensalz) (1684) besonders hervor, daß die Laugensalze die Eigenschaft haben, mit Säuren aufzubrausen; und darüber, daß man manchmal auch Körper erhalte, welche sich zwar sonst wie Alkalien verhalten, allein das Aufbrausen nicht zeigen, wundert er sich in seiner Abhandlung of the reconcileableness of specific medicines to the corpuscular philosophy: I know several urinous spirits, that I could mix with acid menstruum, without making any manifest conflict or precipitation, und in seinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum: I have found, by

Definition der Alkalien.

trials purposely made, that alcalizate spirit of urine drawn from some kinds of quick lime being mixed with oil of vitriol moderately strong would produce an intense heat whilst it produced either no manifest bubbles at all, or scarce any, though the urinous spirit was strong and in other trials operated like an alcali. Desgleichen sagt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732): Horum salium (alcalinorum) proprietas haec est, quod cum omni acido, cui immiscentur, ilico ebulliant ferveantque. Demachy in seinen nach Juncker's Conspectus chemiae bearbeiteten Elements de Chymie (1757), welche die Ansichten der Stahl'schen Schule sehr genau ausdrücken, sagt gleichfalls: Les sels alcalis ont pour propriété, de faire effervescence avec les acides. Und so blieb bis zu 1760 ungefähr die allgemeine Ansicht, daß das Aufbrausen mit Säure eine wesentliche Eigenschaft der Alkalien, daß ihre Umsetzung in einen Zustand, wo sie mit Säuren nicht mehr aufbrausen, ein Herausführen aus ihrem ursprünglichen Zustande sei. Wie man von dieser Vorstellung abkam, und richtigere Begriffe über die Effervescenz erlangte, werde ich gleich nachher bei Betrachtung der Ansichten über die Kausticität berichten.

Als ein weiteres Kennzeichen der Alkalien erkannte man bald, daß durch die Verbindung mit Säuren die charakteristischen Eigenschaften der ersteren vernichtet werden, und daß die der Säuren zugleich mit verschwinden. So charakterisirt schon van Helmont die Laugensalze: Alcali quodvis omnem aciditatem, quam adtingit, perimit, und das ganze iatrochemische System war auf diese gegenseitige Einwirkung der Säuren und Alkalien basirt. Hiernach ist es nicht nöthig, länger dabei zu verweilen, wie alle folgenden Chemiker dieses Merkmal der laugensalzigen Natur einstimmig anerkennen und hervorheben. Wenn aber auch alle folgenden Scheidekünstler überzeugt waren, daß, was alkalisch ist, auch die Säuren neutralisire, so stritt man doch bald, ob, was die Säuren neutralisire, deßhalb allein schon ein Laugensalz zu nennen sei. So ereifert sich Kunkel in seiner Philosophia chymica (davon das deutsche Original 1677 erschienen ist): Admiror non paucos, qui corpora terram solubilem habentes, et sale destituta, veluti sunt creta, calx viva, coralla, oculi cancrorum, conchylia, testae ovorum, et quae hujusmodi sunt alia, alcalibus annumerant, nulla alia ducti ratione, quam quod acida his affusa corrodendo corrosivitatem suam amittunt et intereunt, ut in salibus alcalibus

Definition der Alkalien.

apparet. Kunkel spricht sich gegen eine solche Erweiterung des Begriffs Alkali aus, auf den Grund hin, daß er es für möglich hält, ein wahres Laugensalz in eine Säure zu verwandeln, was bei den obengenannten erdartigen Körpern nicht gelinge. Stahl hingegen definirt in seinem Specimen Becherianum (1702) als Alkali Alles, was zu den Säuren Verwandtschaft hat und sich mit ihnen vereinigt: Alcalia, recepto usu, intelliguntur, tam salina, quae spontaneis solutionibus, activis et passivis, sub aquea aut fluida propria forma, salibus acidis et concretis sulphureo-pinguibus, prompte coalescunt, quam terrea, quae praecipue prius, nempe concretionem promptissimam cum acidis, subeunt. — Auf die Ansichten, welche man hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Alkalien und Erden hegte, werde ich unten bei der Betrachtung der Eintheilung der alkalischen Körper zurückkommen.

Ein drittes Kennzeichen endlich, welches man für die Charakterisirung der Alkalien aufstellte, war ihre Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Daß in dieser Beziehung schon den Römern einzelne Wahrnehmungen nicht entgangen waren, habe ich Seite 23 erwähnt. Der Erste, welcher genauer diese Reactionen studirte, war Boyle; er beobachtete die Veränderung der blauen Pflanzenfarben in Grün, mehrerer rothen in Purpur, der gelben in Roth, welche durch die Laugensalze hervorgebracht wird; zugleich auch, daß sie die durch Säure veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen.

Mit den Angaben, wie diese Merkmale der Alkalien festgestellt wurden, können wir den Bericht über die Auffindung ihrer Kennzeichen schließen. Mehrere weniger allgemein gültige, wie z. B. was Fällung von Lösungen in Säure und Aehnliches angeht, ist theils schon (z. B. bei der Geschichte der Wahlverwandtschaft, Theil II., Seite 293 f.) angeführt worden, theils lohnt sich in Bezug darauf nicht ausführlichere Besprechung.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Untersuchen wir jetzt vielmehr, welche Ansichten man über den Unterschied zwischen kaustischen und efferveſcirenden Alkalien hatte, und wie man die ersteren als die eigentlichen, die letzteren als Verbindungen der Alkalien erkannte.

Erste Erkenntniß der Kausticität.

Die Erkenntniß der Kausticität der Alkalien nahm ihren Anfang in den Beobachtungen, welche man an dem gebrannten Kalke machte. Es müssen diese so alt sein, als die Anwendung des Mörtels zum Mauern. Dioskorides beschreibt das Brennen des Kalkes genau; dieser gewinnt

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Erste Erkenntniß der Kausticität.

nach ihm dadurch δύναμιν πυρωτικὴν, δηκτικὴν, καυστικήν, eine feurige, beißende, kaustische Wirksamkeit. Das letzte unter den dem gebrannten Kalk hier beigelegten Epitheten blieb das seine hauptsächlichste Eigenschaft bezeichnende; von Paulus Aegineta, in dem 7. Jahrhundert, wird es auch bereits für die ätzende Kalilauge gebraucht (vergl. Aetzkali). Dioskorides, nur die medicinisch-interessanten Eigenschaften berücksichtigend, sagt Nichts von den Erscheinungen, die der gebrannte Kalk mit Wasser zeigt, wohl aber bespricht er, daß er in diesem Zustande sich mit Oel vereinigt. Plinius hebt die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser hervor. Zu jener Zeit auch schon wußte man die Eigenschaften desselben auf andere alkalische Körper zu übertragen; Plinius berichtet, daß man in Aegypten die schlechtere Soda durch Behandlung mit Kalk wirksamer zu machen und so eine verfälschte, der guten ähnlich wirkende herzustellen suchte. Galen theilt über die Bereitung der Seife mit, daß dazu Talg und Asche mit Kalk genommen werde, also durch Kalk kaustisch gemachtes Alkali.

Die Bereitung des kaustischen Kali's mittelst Kalkes ist den Arabern und den abendländischen Alchemisten geläufig. Lange Zeit betrachtete man aber die milden und die ätzenden Alkalien als nur wenig von einander verschiedene Substanzen; Geber z. B. sagt in seiner Schrift de investigatione magisterii, das sal alcali werde von Einigen aus Soda gemacht, und giebt eine Methode an, krystallisirtes kohlensaures Natron zu bereiten, von Anderen aus Holzasche, und hier giebt er die Vorschrift für die Bereitung des Aetzkali's. Nähere Angaben über das Verfahren, die Alkalien kaustisch zu machen, werde ich bei der Geschichte des Kali's und des Natrons mittheilen.

Basilius Valentinus.

Bei Basilius Valentinus finde ich zuerst eine Ansicht in Beziehung auf die Uebertragung der Kausticität an Alkali angedeutet; und die Vorstellung, welche er sich über diesen Gegenstand machte, schien Jahrhunderte lang den folgenden Chemikern die beste Erklärung dafür abzugeben. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Das Sal des Weinsteins per se figirt« (macht die Körper durch Verbindung mit sich feuerbeständig), »sonderlich wenn die Hitze aus dem lebendigen Kalk dazu einverleibt wird; denn sie haben beide zu figiren einen wunderbarlichen Grad.« Hier erscheint schon die Meinung, daß es ein besonderer Stoff sei, welcher den Kalk kaustisch mache, daß

dieser Stoff vom Kalk weg und an das Kali gehe, wenn man Weinsteinsalz kaustisch mache. Diese Ansicht blieb lange die herrschende; beim Brennen des Kalkes, dachte man sich, nehme dieser Feuermaterie oder etwas Aehnliches in sich auf, und gebe diese beim Löschen mit Wasser theilweise, beim Behandeln mit Laugensalz an dieses letztere vollständig ab. In dieser Weise meinte van Helmont, der Kalk nehme beim Brennen eine Säure, etwa Schwefelsäure, auf, welche beim Benetzen mit Wasser die Erhitzung verursache. Diese Ansicht widerlegte 1676 Ludovici in einer Abhandlung in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, ohne jedoch eine richtigere an deren Stelle setzen zu können. Besonders klar spricht sich Sylvius 1659 in seiner Abhandlung de alimentorum fermentatione in ventriculo aus; er zeigt zuerst den Unterschied zwischen Effervescenz und Fermentation, und bemerkt, daß das Aufwallen des Kalkes mit Wasser von beiden verschieden sei. Dieses aber komme davon her, daß durch das Wasser die bei dem Brennen des Kalkes absorbirte Feuermaterie frei gemacht werde. Sed nec ebullitio ex affusa vivae calci aqua excitata cum alterutra (Gährung oder Aufbrausen) confundi debet, cum isthaec a concluso quidem prius calci ex calcinatione igne, ast per accedentem aquam a compedibus iterum liberato producatur. N. Lemery leitet ebenso die Schärfung des Kali's durch Kalk vom Uebertragen dieser Feuermaterie auf das erstere ab; in seinem Cours de chymie (1675) sagt er: La chaux sert à le (den calcinirten Weinstein) rendre fort, car les parties ignées qu'elle contient se meslent parmi ce sel et le rendent encore bien plus actif et plus piquant; und in einer Abhandlung in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709 entwickelt er noch weitläufiger, daß Kausticität auf Gehalt an Feuermaterie beruhe. Er betrachtet hier die Feuermaterie als einen materiellen Stoff, welcher Gewicht habe, aber alle Gefäße durchdringen könne. Von seiner Aufnahme rühre die Gewichtszunahme bei dem Verkalken der Metalle her. Die Metallkalke seien dem Aetzkalk analog, allein in den ersteren sei die Feuermaterie weit stärker gebunden, als in dem letztern, wo schon die Benetzung mit Wasser hinreiche, sie frei zu machen. Die Stoffe nun, welche Feuermaterie enthalten, sie aber bei Berührung mit organischen Substanzen leicht an diese abgeben und auf sie wirken lassen, sind nach Lemery kaustische. — Auch Homberg trat dieser Meinung bei. In den Memoiren der Pariser Akademie für 1700 theilte er Beobachtungen über die Neutralisation der Säuren durch die Erden mit, und besprach hier auch die Ur-

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Van Helmont.

Sylvius.

N. Lemery.

Homberg.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

sache der Kausticität des Kalkes. Nachdem er auseinandergesetzt hat, daß man die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung (vergl. hierüber bei der Geschichte der Ansichten über die Metalle) nur durch die Annahme einer Fixirung von Feuermaterie erklären könne, fährt er fort: Etant donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, je ne vois pas de difficulté d'admettre la même chose dans la chaux vive; et supposant que la chaux vive contient des particules du feu, qui sont fort agissantes, nous pouvons fort bien comprendre, que la chaux vive pourra produire certains effets, tandis qu'elle n'aura pas encore perdu les particules du feu, et qu'elle ne les produira plus, lorsque les particules du feu l'auront quittée (nach dem Benetzen mit Wasser). Ebenso spricht sich Kunkel 1677 in seinen chymischen Anmerkungen von den principiis chymicis und später in seinem Laboratorium chymicum geradezu dahin aus, daß bei der Aetzendmachung des Kali's oder Ammoniaks durch Kalk sich ein corrodirender Stoff, den er eine Säure nennt, mit ihnen vereinige, welcher vorher mit dem Kalke verbunden gewesen sei.

Kunkel.

Auch Stahl, der in seinem Specimen Becherianum (1702) die Aetzkraft des Kalkes besprochen hat, scheint in dem Feuer die Ursache derselben zu finden, doch ist mir der Gedankengang, der ihn dabei leitete, nicht ganz klar; was er besonders hervorhebt, ist die Trennung des Wassers von der Erde, welche durch das Brennen des Kalkes bewirkt werde, und der Kalk erhitze sich mit Wasser in dem Bestreben, durch die Vereinigung mit ihm ein salzartiger Stoff zu werden.

Stahl.

Sein Schüler Neumann suchte 1726 zu beweisen, daß ein ätzendes Alkali unter allen Umständen nur dann erhalten werden kann, wenn Stoffe angewandt werden, die der Wirkung des Feuers zuvor einmal ausgesetzt waren; bei anderen Schülern Stahl's wird auf die Feuermaterie weniger Gewicht gelegt, und die Aetzendmachung des Alkali's durch Kalk in einer Weise erklärt, die der heutigen Theorie näher kommt, als alle früheren.

Neumann.

In Juncker's Chemie findet sich jener Vorgang folgendermaßen erklärt. Alle Salze, die sauren, neutralen und alkalischen, enthalten nach Stahl eine Primitivsäure. Allein die Laugensalze sind um so alkalischer, je weniger von dieser Primitivsäure sie enthalten; ebenso wie sie um so weniger alkalisch sich zeigen, mit je mehr Säure man sie verbindet. Das Weinsteinsalz enthält noch eine gewisse Menge dieser Säure, wird es mit Aetzkalk behandelt, so wird ihm diese Säure meist entzogen; es wird alkalischer als vorher, d. h. kaustisch. Boerhave

Juncker.

Boerhave.

1732 meint mit den meisten der damaligen Chemiker, daß das Aetzende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert sich aber nicht bestimmt, ob er die Aetzendmachung des Weinsteinsalzes als eine Uebertragung des Aetzenden aus dem Kalk ansehe. Discimus, ab igne conciliari inerti saxo (Kalkstein), aut animalium testis, hanc acrimoniam, aliunde non facile comparandam. An ergo ipse quoque sal vegetabilis, dum in alcali abit fixum, ab igne acquirit acrimoniam? fragt er in seinen Elementis chemiae.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Andere Chemiker suchten die Kausticität des gebrannten Kalkes aus anderen Ursachen zu erklären, zum Theil auf sehr unrichtige Betrachtungen gestützt, wie denn z. B. Brand in den Denkschriften der Stockholmer Akademie von 1749 zu beweisen suchte, der gebrannte Kalk enthalte flüchtige, scharfe Theile, welchen er seine Schärfe verdanke; das lasse sich durch Destillation desselben mit Urin beweisen, wo sie sich entwickeln. Die fast allgemein angenommene Ansicht war indeß die, daß der Kalk Feuermaterie enthalte, und daß diese sich auf das Alkali übertragen lasse, daß Kaustischwerden die Folge der Aufnahme eines Stoffes, nicht des Abgebens von einem Stoff sei. Auch Macquer, der diese Ansicht später bestritt, pflichtete ihr früher bei, wenigstens ist mit ihr ganz im Einklang, was er in seinen Eléments de chymie pratique (1751) über die Aetzendmachung des Kali's sagt: Le but de cette opération est de réunir avec le sel alcali fixe ce que la chaux a de salin et d'âcre. — On le combine avec la partie la plus âcre, la plus subtile et la plus saline de la chaux. Nous n'entreprendrons point ici d'expliquer pourquoi le sel alcalin que l'on combine avec la chaux, aquiert une si grande causticité. Cette question nous parait une des plus délicates et des plus difficiles à resoudre que nous offre la chymie.

Brand.

Macquer.

Bis hierher hatte man zwischen solchen Laugensalzen, welche mit Säuren efferveseiren, und solchen, die es nicht thun, keinen wesentlichen Unterschied gemacht; beide wurden als Alkalien, als dieselben Körper, nur von verschiedener Stärke, betrachtet, etwa wie man dieselbe Säure von verschiedener Stärke machen kann. Das Aufbrausen mit Säuren wurde erst später als das Weggehen eines bestimmten Stoffes erkannt, der bisher in Verbindung gewesen ist. Viele Chemiker sahen noch um 1700 dieses Aufbrausen nicht als eine Ausscheidung einer luftförmigen Substanz an, sondern nur als einen mechanischen Tumult; ihre Ansicht drückt N. Lemery

Genauere Untersuchung der Efferveseenz.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Genauere Untersuchung der Effervescenz.

1675 in seinem Cours de chymie gut aus, wenn er sagt: L'alcali est une matière terrestre et solide, dont les pores sont figurez, de façon, que les pointes acides y estant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties, qui composent cette matière, sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de resistance, ils font une plus forte ou une plus petite effervescence; ainsi nous voyons que l'effervescence qui arrive en la dissolution du coral est bien moins violente que celle qui se fait en la dissolution de l'argent. Was die Erkenntniß des Körpers betrifft, welcher bei der Effervescenz sich entwickelt, so werde ich genauere Angaben darüber in der speciellen Geschichte der Kohlensäure beibringen. Van Helmont hatte nachgewiesen, daß ein Gas dabei frei wird, Niemand indeß dachte daran, das Effervesciren eines Alkali's dem Aetzendsein desselben entgegenzusetzen. Man war sogar ungewiß, ob das aus milden Alkalien mit Säuren sich entwickelnde Gas ganz von den ersteren herrühre; Hales meinte in seinen Vegetable Staticks (1727), — weil bei der Destillation mehrerer Säuren keine Luftentwicklung sichtbar wurde, sondern das Wasser aus dem mit der Retorte verbundenen pneumatischen Apparat in diese zurückstieg — die Säuren seien Körper, welche viele Luft absorbiren, und die Luftentwicklung bei Mischung von Alkalien mit Säuren komme theilweise von den letzteren her. Diese Unbestimmtheit in den Meinungen über die Effervescenz und ihren Zusammenhang mit der Kausticität dauerte fort, bis Black seine Arbeiten diesem Gegenstande zuwandte, und über die Ursache der Kausticität der Alkalien Ansichten entwickelte, welche jetzt noch als die wahren anerkannt werden.

Black.

Black wurde zu diesen Untersuchungen veranlaßt durch die Streitigkeiten, welche damals in England hinsichtlich der verschiedenen Wirksamkeit der verschiedenen Arten kaustischen Kalkes in Bezug auf die Auflösung der Harnsteine geführt wurden; einige Aerzte behaupteten, das Kalkwasser werde zu diesem Zweck am besten aus Kalkstein gemacht, und dieses sei besser, als das mit gebrannten Austerschalen bereitete, andere das Gegentheil. Black nahm sich vor, verschiedene solcher kaustischer Körper zu untersuchen, und 1755 bereits lagen als Resultate dieser Forschung die Beweisführung, daß die Magnesia eine besondere Erde sei, und die Aufdeckung des Unterschiedes zwischen ätzenden und effervescirenden Laugensalzen vor. Aus den Nachrichten, die über Black's Tagebuch seiner Arbeiten bekannt geworden

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes. Black.

sind, geht hervor, daß er anfänglich selbst an die Existenz einer Feuermaterie glaubte, welche durch ihre Verbindung mit dem Kalk diesen kaustisch mache, und sich von ihm an Alkalien übertragen lasse. In einem seiner ersten Experimente untersuchte er, ob diese Feuermaterie aus dem Kalk entweiche, wenn dieser lange Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, da er dann zu mildem Kalk wird; er glaubte, der Kalk müsse hierbei leichter werden, allein er fand, daß er schwerer wird, und daß eine beträchtliche Luftabsorption stattfindet. Er stellte nun entsprechende Versuche mit Magnesia an; zuerst stellte er fest, daß die mit Säuren aufbrausende Magnesia bei dem Glühen stark an Gewicht abnimmt, daß sie nach dem Glühen nicht mehr mit Säuren braust, aber doch mit ihnen ganz dieselben Salze bildet, wie nicht geglühte Magnesia. Er nahm sich jetzt vor, die Substanz kennen zu lernen, welche bei dem Glühen der Magnesia weggeht, und deren Abscheidung die Gewichtsverminderung bewirkt. Zu dem Ende glühte er magnesia alba in einer gläsernen Retorte, die er mit einer wohl abgekühlten Vorlage versah, und erhitzte die erstere bis zum Rothglühen. Er erhielt eine nur sehr geringe Menge Wasser, und doch hatte die Retorte bedeutend an Gewicht abgenommen. Jetzt richtete sich Black's Gedankengang specieller darauf, daß hier ein Gas entwichen sein könne, und zugleich bemerkte er, daß es wohl dasselbe Gas sein möge, welches bei der Einwirkung der Säuren auf magnesia alba sich entwickelt Er untersuchte, woher die magnesia alba, die aus einer Auflösung von calcinirter Magnesia in Säure durch mildes Laugensalz gefällt wird, das Gas nimmt, welches sie nach der Fällung effervescirend macht, und fand, daß sie es nur von dem Laugensalz nehmen könne. Es müssen also auch die Laugensalze im effervescirenden Zustande das Gas in sich enthalten, welches bei dem Glühen von magnesia alba sich aus dieser entwickelt, und sie verbinden sich weiter nur mit Säuren, indem sich dieses Gas ausscheidet; bei der Niederschlagung eines Magnesiasalzes durch mildes Alkali geht das Gas von dem letztern weg und tritt an die Magnesia, mit welcher vereinigt es sich niederschlägt. Er machte zur Bestätigung dieser Ansicht noch einen quantitativen Versuch; er calcinirte eine gewogene Menge magnesia alba und löste sie dann in Schwefelsäure auf, was ohne Aufbrausen vor sich ging; die Lösung schlug er mittelst Pottasche nieder. Der Niederschlag wog, gewaschen und getrocknet, fast genau so viel, wie die ursprünglich angewandte magnesia alba, und verhielt sich in jeder Beziehung wie diese; die Pottasche hatte an die

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.
Black.

calcinirte Magnesia die Menge Gas abgetreten, welche die letztere nöthig hat, um zu efferveſcirender magnesia alba zu werden. Er unterſuchte das Gas, welches ſich durch Säuren aus milden Alkalien oder Kalk oder magnesia alba entwickelt, und fing es beſonders auf. Er nannte es fixe Luft, und entdeckte bald, daß es identiſch iſt mit dem bei der Gährung ſich entwickelnden Gas.

So kam Black zu dem Schluſſe, daß die efferveſcirenden Erden und Alkalien ein Gas als Beſtandtheil in ſich enthalten, welches aus den erſteren durch Hitze austreibbar iſt, aus den letzteren nicht, welches aber aus beiden durch Säuren entwickelt werden kann; daß die von dieſem Gas befreiten Alkalien und Erden ätzend ſind, und daß ihre Aetzbarkeit alſo nicht auf einem Gehalt an einem beſondern Stoff beruht, ſondern ihnen im ganz reinen Zuſtande eigenthümlich iſt; daß ſie ätzend gemacht werden durch Abſcheidung der fixen Luft; daß der Aetzkalk die Alkalien kauſtiſch macht, nicht durch Abgabe einer ätzenden Materie an ſie, ſondern durch Entziehung der fixen Luft von ihnen. Von dieſer Gasart erkannte er, daß ſie die Alkalien in einem gewiſſen Grade neutraliſirt, durch Verbindung mit ihnen ihre ätzenden Eigenſchaften aufhebt.

So geeignet auch Black's Erklärung war, über die Urſachen des Kauſtiſchſeins und Nichtkauſtiſchſeins der Alkalien Aufſchluß zu geben, ſo wurde ſie doch hartnäckig beſtritten. Bald nach ihrer Bekanntwerdung erhob ſich die alte Anſicht, daß Kauſticität auf einem Gehalt an Feuermaterie beruhe, welche ſich von einem Körper auf den andern übertragen laſſe, mit neuer Kraft. Dies geſchah namentlich in Meyer's Theorie über das Acidum pingue.

Meyer.

Johann Friedrich Meyer, Apotheker in Osnabrück, ein verdienſtvoller Chemiker der damaligen Zeit, unternahm es in ſeinen »Chymiſchen Verſuchen zur nähern Erkenntniß des ungelöſchten Kalkes, der elaſtiſchen und elektriſchen Materie, des allerreinſten Feuerweſens und der urſprünglichen allgemeinen Säure« (1764), die ältere Anſicht zu vertheidigen. Als Hauptgrund gegen Black's Theorie wurde angeſehen, daß ſie die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Waſſer nicht erkläre. Meyer behauptete, der Kalk verliere bei dem Brennen nichts als Waſſer; aus den Körpern, deren Verbrennung ihn erhitze, trete ihm aber Feuermaterie zu, und die Aufnahme von dieſer ſei es, welche ihn ätzend mache. Der milde Kalk und die milden Laugenſalze ſeien die eigentlichen Alkalien, ſo rein man ſie darſtellen könne,

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

und das Aufbrausen mit Säuren komme ihnen als eine wesentliche Eigenschaft zu. Brausen sie mit Säuren nicht auf, so komme dies daher, weil sie schon mit einem säureähnlichen Körper verbunden seien; so z. B. brause essigsaures Kali nicht, wenn man es in Schwefelsäure auflöse. Nach dem Brennen des Kalkes brause er nicht mehr mit Säuren; es müsse ihm also ein säureähnlicher Stoff zugetreten sein, oder mit anderen Worten, die Feuermaterie, welche sich während des Brennens mit ihm verbinde, müsse selbst saurer Natur sein. Um dieser Feuermaterie einen chemischen Namen zu geben, bezeichnete sie Meyer als acidum pingue, fette Säure, aus dem Grunde, weil die seiner Meinung nach mit ihr vereinigten Alkalien (die ätzenden) eine fettähnliche Beschaffenheit bei Berührung mit dem Finger wahrnehmen lassen. Die ätzenden Alkalien sind also nach Meyer Mittelsalze, bestehend aus Alkali und acidum pingue; die Darstellung derselben geht aus von der des Kalksalzes, welches erhalten wird, indem man das acidum pingue bei seinem Freiwerden in der Verbrennung an Kalk concentrirt; andere Salze, das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz z. B., werden dargestellt durch Zersetzung des Kalksalzes; jene Alkalien entziehen dem Kalksalze die Säure, und werden dadurch ätzend, während der Kalk, seiner Säure und somit der Ursache seiner Kausticität beraubt, milde zurückbleibt. Aus dem Kalksalze wird aber das acidum pingue theilweise schon durch Wasser ausgetrieben, und da es fast reine Feuermaterie ist, so muß eine starke Erhitzung stattfinden.

So weit ist gegen die Meyer'sche Theorie, von dem Standpunkt der Anhänger des phlogistischen Systems aus, nichts einzuwenden; sie bekümmert sich nicht um die quantitativen Erscheinungen und erklärt die qualitativen vortrefflich. Die Lehre vom acidum pingue ist die letzte bedeutende theoretische Leistung der Richtung, welche durch die Aufstellung der phlogistischen Theorie eingeleitet worden war; Meyer's Lehre repräsentirt diese Richtung in ihrer ganzen Eigenthümlichkeit, mit allen Vortheilen, die der Wissenschaft durch consequente Erklärung und Zusammenfassung isolirter Thatsachen erwuchsen, und mit allen Nachtheilen jener Richtung. Und ebenso ist der Umsturz der Theorie vom acidum pingue das Vorspiel der Widerlegung der ganzen Phlogistontheorie; in allen Einzelnheiten gleichen sich die Reform der Lehre von der Kausticität durch Black und die spätere Reform der Lehre von der Verbrennung durch Lavoisier; in allen Einzelnheiten entsprechen sich die Einwürfe, welche die Anhänger der

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

älteren Ansichten gegen die Neuerungen machten, die Uebergänge, auf welchen den nicht mehr abzuweisenden neuen Lehren beizutreten man sich endlich entschloß. Die Betrachtung der Einwürfe gegen Black's Theorie und der Modificationen, wodurch man sie mit der ältern Ansicht in Harmonie bringen wollte, beschäftigt uns jetzt; die Uebereinstimmung, welche die Einwürfe gegen die antiphlogistische Theorie und die Modificationen, die man an ihr anzubringen suchte, mit jenen zeigen, wird uns bei der speciellen Geschichte der Verbrennung und des Sauerstoffs sichtbar werden.

Meyer's Theorie litt aber, abgesehen von der gänzlichen Vernachlässigung der quantitativen Erscheinungen, auch noch an anderen Gebrechen, die selbst einige Anhänger der Richtung, nur die qualitativen Erscheinungen zu beachten, gegen sie auftreten ließen. Zuvörderst wurde das acidum pingue in gar zu vielen Fällen als Vehikel zu gewagten Erklärungen gebraucht; auf dem Gehalt an ihm sollte die Kausticität der Alkalien beruhen, und es sollte auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften der Säuren sein. In den Mittelsalzen, wo es hiernach in größter Menge sich vorfinden sollte, wäre also die stärkste Kausticität zu suchen; diese aber ist in ihnen vielmehr verschwunden. Meyer erklärte diese Erscheinung als durch das Entweichen des acidum pingue verursacht; daß dieses aber bei der Vermischung einer Säure mit einem Alkali frei werde, beweise die bei diesem Vorgange sich entwickelnde Hitze. Weiter ist nach ihm das acidum pingue der Stoff, durch dessen Aufnahme die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, und zugleich ist es auch wieder die Feuermaterie, welche bei dem Verbrennen von Kohlen aus diesen frei wird. Somit stimmt in dem letzteren Falle sein Begriff mit dem des Phlogistons überein, aber in dem erstern ist er diesem entgegengesetzt; und man machte mit Recht dagegen geltend, daß nach dieser Betrachtungsweise das Verkalken von Metallen und das Verbrennen von Kohlen nicht als analoge, sondern vielmehr als entgegengesetzte Vorgänge anzusehen wären. Es wurde auch das acidum pingue als die Ursache der Farbe vieler durch Hitze bereiteter Körper, des Zinnobers z. B., betrachtet. Endlich aber soll das acidum pingue, welches fast reine, nur mit wenig eines andern Körpers zu einer Art Säure verbundene Feuermaterie sei, materieller Natur sein, und nur durch die Verbrennung materieller Dinge entstehen; es soll durch die Verbrennung von Holz, Kohlen u. s. w. erhalten werden können, allein nicht in der Wärme enthalten sein, welche von der Sonne ausgeht; nach Meyer kann

man durch die Hitze der Sonnenstrahlen, wenn man sie auch durch ein Brennglas verstärkt, Kalk nicht kaustisch brennen.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

Meyer's Theorie gewann viele Anhänger; die scheinbare Einfachheit seiner Erklärungsweise, der Umstand, daß er eine in die Sinne fallende Eigenschaft, das Aetzendsein, durch den Gehalt an einer bestimmten Substanz erklärte, während nach Black das Zukommen einer eminenten Eigenschaft auf nichts weiter beruhen sollte als auf dem Verlust eines Bestandtheils, ließen viele Chemiker an die Existenz eines acidum pingue glauben. Dazu kam, daß Meyer, ein geübter praktischer Chemiker, für Alles, was die Aetzendmachung der Alkalien angeht, so bestimmte und brauchbare Vorschriften gab, daß diese Operationen nach seinen Angaben besser gelangen als nach jeder andern, was denn auch als ein Beweis für die Richtigkeit seiner theoretischen Ansichten betrachtet wurde.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Zwischen den Anhängern Black's und Meyer's entspann sich jetzt ein Streit, der mehrere Jahre hindurch die Chemiker vorzugsweise beschäftigte. Nimmt der Kalk bei dem Aetzendwerden etwas auf, und ist dies die Ursache der Kausticität; oder verliert er etwas, und ist dies die Ursache; oder endlich verliert er etwas und nimmt er zu gleicher Zeit etwas auf? Ueber diese Fragen äußerten sich viele Chemiker und mit sehr verschiedenen Ansichten.

Für Black's Lehre erklärten sich offen zuerst mehrere seiner Landsleute. David Macbride, der später als Wundarzt sich rühmlichst bekannt gemacht hat, trat in seinen Experimental Essays on the fermentation of alimentary mixtures, on the nature and proprieties of fixed air etc. (1764) der Ansicht bei, daß das Kaustischwerden des Kalkes nur auf dem Weggehen der fixen Luft beruhe. In demselben Sinne äußerte sich Cavendish in seiner 1766 erschienenen Arbeit über die Kohlensäure.

Zu dieser Zeit wurde aber auch der Einfluß der von Meyer 1764 öffentlich mitgetheilten Theorie merkbar. Viele deutsche Chemiker hingen ihr an; unter den französischen vertheidigte sie hauptsächlich Baumé, und stützte sich auf sie in den Erklärungen, welche er in seinem Manuel de chymie 1766 gab. Baumé verwarf zwar den Namen acidum pingue, und hielt das, was Meyer damit bezeichnet hatte, geradezu für Feuermaterie, seine Ansicht an die schon von Lemery ausgesprochene anknüpfend, allein er veränderte nur den Namen, und seine Erklärungen sind sonst die von Meyer gegebenen.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Dem von vielen Seiten der Meyer'schen Theorie gegebenen Beifall stellte sich zuerst Jacquin*) der ältere in Wien entgegen; 1769 publicirte er sein Examen chemicum doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo, respectu calcis, welches auch in einer deutschen Uebersetzung 1770 herauskam. Er wiederholte die Versuche von Black und Macbride, bestätigte sie, und schloß sich der Theorie des Erstern an; er suchte zugleich die Aetzkraft der von fixer Luft befreiten Alkalien in der Art zu erklären, daß er annahm, sie beruhe auf dem Bestreben der ätzenden Substanzen, sich mit Luft zu verbinden; Luft werde dem organischen Körper, womit ätzende Substanzen in Berührung kommen, entzogen, und dieser so zerstört. Gleichzeitig trat Spielmann in einem Examen acidi pinguis 1769 gegen Meyer und gegen Black auf; er leugnete, daß die Aetzendwerdung auf Verlust an fixer Luft, und auch, daß sie auf Verbindung mit Feuermaterie beruhe; nach seiner Meinung wird der Kalk kaustisch, indem er beim Brennen Wasser verliert, und Kausticität ist das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden; die kaustische Wirkung beruht in dem Entziehen des Wassers aus den organischen Substanzen.

Auf Jacquin's Vertheidigung der Black'schen Theorie folgten alsbald zahlreiche Angriffe auf dieselbe, und Rechtfertigungen der Meyer'schen Lehre. Wir nennen hier nur die bedeutenderen. Kranz, Professor in Wien, äußerte sich heftig gegen Jacquin in seiner Examinis chemici doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo rectificatio (1770), mehr indeß Grobheit als Gelehrsamkeit und Scharfsinn dabei verrathend; Wiegleb veröffentlichte (in demselben Jahre) seine »Vertheidigung der Meyer'schen Lehre vom acido pingui gegen verschiedene dagegen gemachte Einwendungen«. Der Letztere stützte sich auf etwas, dessen Rich-

*) Nicolaus Joseph von Jacquin, geboren 1727 zu Leyden, wurde 1768 Professor der Chemie und Botanik zu Wien, wo er 1817 starb. Außer der oben erwähnten Schrift erschienen von ihm noch für die Chemie: Anfangsgründe der medicinisch-praktischen Chemie (1783, neue Auflagen 1785 und 1798), und von 1778—1781 eine Sammlung von Aufsätzen unter dem Titel: Miscellanea Austriaca ad botanicam, chemiam et historiam naturalem spectantia, welche von 1786—1796 unter dem Titel: Collectanea ad botanicam etc. spectantia fortgesetzt wurde. — Sein Sohn Joseph von Jacquin, welcher dieselben Lehrfächer an der Wiener Universität nach seinem Vater bekleidete, schrieb ein Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie (erste Auflage 1793—1805). Dieser starb 1838.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

tigkeit allerdings der Meyer'schen Theorie zur großen Bestätigung gedient hätte, daß man nämlich vermittelst der Hitze der Sonnenstrahlen Kalk nicht kaustisch brennen könne; daß hierin Meyer Recht habe, glaubte Wiegleb, auf verschiedene, nicht von ihm selbst angestellte, aber ihm doch zuverlässig erscheinende Versuche sich berufend. Er vergaß hier, daß diese Frage längst schon erledigt war, insofern als eine bekannte Thatsache dastand, daß die Metalle durch Calcination im Focus eines Brennspiegels allerdings an Gewicht zunehmen, und daß also die Feuermaterie, welche dieses hier bewirken sollte, mit der identisch sein muß, die durch Verbrennung irdischer Stoffe entstehen, und auch mit der, welche durch Vereinigung mit Kalk diesen ätzend machen sollte. Das Letztere zeigte aber noch besonders der Wiener Apotheker Johann Jacob Well in seiner »Rechtfertigung der Black'schen Lehre von der fixen Luft, gegen die von Hrn. Wiegleb dagegen gemachten Einwürfe« (1771), der das Experimentum crucis anstellte, und Kalk vermittelst eines Brennspiegels kaustisch brannte, ihn auch so zubereitet mit ganz denselben Eigenschaften begabt fand, welche auf gewöhnliche Weise gebrannter Kalk hat. Das Letztere bestätigte auch Bucholz in seinen »chemischen Versuchen über das Meyer'sche acidum pingue« (1771). Allein noch gaben die Anhänger dieser Lehre die Sache nicht verloren; die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser glaubten sie durchaus nicht anders als aus dem Freiwerden von Feuermaterie, welche der Kalk bei dem Brennen eingesogen habe, erklären zu können. Der Greifswalder Professor der Chemie, Christian Ehrenfried Weigel, hielt es namentlich in seinen Observationibus chemicis et mineralogicis (1771), fest, daß diese Erscheinung das Eingehen von Feuermaterie in eine chemische Verbindung bestimmt erweise, ohne daß er jedoch für dieselbe Meyer's Ideen über das acidum pingue in ihrem ganzen Umfange anerkannte. Well veröffentlichte deßhalb abermals eine »Forschung in die Ursache der Erhitzung des ungelöschten Kalkes, nebst einigen freimüthigen Gedanken über die dessen Erhitzung bewirken sollende Feuermaterie« (1772) und suchte darin das Phänomen ohne Zuhülfeziehung eines solchen hypothetischen Stoffes zu erklären, ohne indeß mit seiner Ansicht besondern Anklang zu finden. Weigel replicirte; besonders aber glaubte Wiegleb die Existenz der Feuermaterie nicht leugnen zu können, und gab 1775 in den Anmerkungen, die er zu seiner Ausgabe von Vogel's Lehrsätzen der Chemie machte, eine Erklärung, welche die Ansichten Black's und die der Anhänger

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

einer Feuermaterie versöhnen sollte. Diese Erklärung ging sehr einfach darauf hinaus, daß der Kalk bei dem Brennen fixe Luft verlieren, dagegen Feuermaterie aufnehmen solle; von dem erstern Umstand rühre her, daß er sich nach dem Brennen mit Säuren ohne Aufbrausen vereinige, von dem letztern, daß er sich in Berührung mit Wasser erhitze. Weniger Ansehen gewann eine Ansicht, welche de Smeth zu Utrecht in seiner Dissertatio de aëre fixo (1772) aufstellte. Auch er erklärte sich gegen Black's Theorie, ob er gleich constatirte, daß der Aetzkalk bei seinem Mildwerden an der Luft schwerer wird, was er indeß als größtentheils auf einer Anziehung von Wasser beruhend ansah. Seine Beweise gegen Black beruhten vorzüglich auf Verwechselungen zwischen Aufbrausen und Sieden, und zwischen der fixen Luft und der gemeinen; wir brauchen auf diese Irrthümer hier nicht näher einzugehen.

Obgleich bedeutende Autoritäten, wie z. B. Scheele 1781, sich ohne Rückhalt für die Black'sche Theorie aussprachen, gewann doch die von Wiegleb vertretene Ansicht in Deutschland mehrere Anhänger, da sie für Diejenigen, welche sich bisher für die Existenz eines acidum pingue ausgesprochen hatten, einen Uebergang zur Anerkennung der Black'schen Lehre in sich schloß, ohne daß die früher gehegte Meinung damit gänzlich widerrufen wurde. Girtanner in Göttingen publicirte namentlich 1781 Versuche, durch welche er die Existenz der Feuermaterie in dem gebrannten Kalk direct nachzuweisen glaubte. In diesen (ungenauen) Beobachtungen ermittelte er zuerst, wie viel Kalkerde und wie viel Luftsäure in dem rohen Kalk enthalten ist, indem er die letztere mit Säuren austrieb; dann machte er den Kalk durch Brennen ätzend, und fand, daß der Glührückstand mehr wog, als das Gewicht der in dem angewandten Kalk enthaltenen reinen Kalkerde seiner Meinung nach betragen sollte; der Ueberschuß konnte, wie er meinte, nur Feuermaterie sein. Ebenso sprach sich Scopoli*), der die Ansichten der meisten italienischen Chemiker der damaligen Zeit repräsentirte, in seiner

*) Johann Anton von Scopoli war 1721 zu Fleinsthal in Tyrol geboren; er bekleidete längere Zeit die Stelle eines Münz- und Bergdirectors zu Schemnitz, und von 1777 die eines Professors der Chemie zu Pavia, wo er 1788 starb. Eine Reihe naturhistorischer Aufsätze publicirte er in seinen Annis Historico-Naturalibus (1769—1772) und in seinen Dissertationibus ad scientiam naturalem pertinentibus (1772); seine Fundamenta chemiae praelectionibus publicis accommodata erschienen 1777, seine Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuches 1783.

Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuches 1783 dahin aus, daß eine Feuermaterie in dem ungelöschten Kalk nothwendig anzunehmen sei. Und doch hatte Macquer in der zweiten Auflage seines Werkes (1778) die Aetzbarkeit des gebrannten Kalkes und seine Erhitzung mit Wasser sehr richtig dahin erklärt, daß der Kalk wie die anderen ätzenden Alkalien nur wegen ihrer großen Neigung, Verbindungen einzugehen, diese Erscheinung zeigen, nur aus dieser Ursache den Zusammenhang organischer Körper aufheben und sich als kaustisch ausweisen.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Die Frage, ob die Kausticität neben dem Freisein von fixer Luft auf einem Gehalt an einer besondern Feuermaterie beruhe, wurde unter den Chemikern erst dann allgemein entschieden, als Lavoisier's Verbrennungstheorie, und mit ihr Alles, was dieser Gelehrte ausgesprochen und vertheidigt hatte, ohne weiteren Widerspruch angenommen wurde. In seinen Opuscules physiques et chymiques hatte Lavoisier 1774 auch die Kausticität und ihren Gegensatz zu dem Gehalt der Alkalien an fixer Luft behandelt, und hier geradezu Black's Ansichten entwickelt. Er trat ihnen nicht bei, sondern er sprach sie als der Beachtung neu zu empfehlende aus. Lavoisier giebt hier einen Bericht über die verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Kausticität; seine Angaben über Black's Theorie sind sehr trocken, kurz und unbefriedigend; um so vollständiger werden die Ansichten über das acidum pingue und die Einwürfe gegen Black's Lehre hervorgehoben, und ihnen mehr als verdiente Anerkennung gezollt, so daß die Sache wirklich in dieser Darstellung aussieht, als ob der Standpunkt der Wissenschaft der Art sei, daß ihm die Hypothese einer Feuermaterie als Ursache der Kausticität bisher am besten entsprochen habe, als ob Black's Lehre eine individuelle Ansicht gewesen sei, die nicht überzeugt habe. Nachdem so der Einfluß Black's nach Kräften durch die Hervorhebung der gegen ihn gemachten Einwürfe neutralisirt, und die Sache noch gar nicht entschieden scheint, entscheidet sie Lavoisier, und zwar genau wie Black.

Erledigung des Streits über die Kausticität.

Von der Zeit an, wo die antiphlogistische Theorie die herrschende wurde, blieb nun auch Black's Theorie des Unterschieds zwischen kaustischen und nichtkaustischen Alkalien, die allgemein angenommene, und eine besondere Feuermaterie ward zur Erklärung der Kausticität nicht mehr nöthig befunden. Ein besonderer Grundstoff des Aetzendseins wird von den Chemikern nicht mehr angenommen. Doch ist der Glaube an ihn noch nicht ganz verschwunden; die Homöopathen benutzen sogar seine Heilkraft, wie denn

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Hahnemann (noch 1830) eine weitläufige Darstellung seiner Bereitung und arzneilichen Wirkungen gab. Die Ansicht, welche dieser sich über die Kausticität machte, war die vermittelnde, vor ihm zuletzt von Girtanner (Seite 40) vertheidigte; wie man schon zu Meyer's Zeit in dem Destillat von Aetzkali mit Schwefelsäure etwas Acidum pingue-artiges zu haben glaubte, so lehrte auch Hahnemann, das Causticum durch Destillation von frisch gelöschtem Kalk mit doppelt schwefelsaurem Kali und Wasser in concentrirter Lösung zu erhalten.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Gegenstande wurde ein anderer Streitpunkt erledigt, welcher lange Zeit hindurch die Chemiker beschäftigt hatte. Es war dies die Frage nach der Entstehung der Laugensalze; ob nämlich das aus Holzasche zu gewinnende Alkali in dem Holze schon fertig gebildet sei, oder ob es erst bei der Verbrennung gebildet werde. Um den Gang kennen zu lernen, wie sich die richtige Einsicht in Betreff dieses Punktes ausbildete, müssen wir wieder weiter zurückgehen.

Ueber die Entstehung des Laugensalzes haben sich die Alten nur wenig geäußert. Plinius, wo er von dem Laugensalze handelt, welches aus den Natronseen in Macedonien gewonnen wurde, spricht sich dahin aus, daß es der Einwirkung der Sonne seine Entstehung verdanke, da es nur in den Hundstagen, zur Zeit der größten Hitze, oben auf dem Wasser aufschwimme. Die arabischen Chemiker haben sich auf keine Betrachtung über den Ursprung des Alkali's eingelassen. Unter den Alchemisten äußert sich

Basilius Valentinus.

Basilius Valentinus in einer Weise, die vermuthen lassen kann, daß er das Alkali als in dem Holz und Weinstein vor der Verbrennung schon existirend angenommen habe; indeß ist sein Ausspruch nicht bestimmt; er sagt nur: im Rebenholz, im Weinstein steckt das Salz, und spricht also nicht aus, daß es erst durch die Verbrennnng erzeugt werde. Auf diesen Grund hin hat man ihn zu Denen gezählt, welche die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen behaupten. In derselben Weise äußern sich die Chemiker aus dem Zeitalter der medicinischen Chemie; Paracelsus in seinem Tractat de sale communi, Quercetanus in seiner Pharmacopoea dogmatica (1615), Beguin in seinem Tirocinium chemicum (1608), Libavius in seiner Alchymia (1595), Le Fèvre in seinem

Hiärne.

Traité de la chymie (1660), und viele Andere. Urban Hiärne spricht sich in seinen Actis et tentaminibus chymicis (1706) bestimmt dahin aus,

daß zwar das flüchtige Laugensalz, welches man bei der trocknen Destillation von Gewächsen manchmal erhalte, als erst unter dem Einfluß der Hitze gebildet anzusehen sei, daß aber das fixe Alkali, welches sich aus der Asche der Pflanzen ziehen lasse, in den letzteren schon vor der Verbrennung enthalten gewesen sei. Das Letztere behauptete auch Bourdelin*) in den Memoiren der Pariser Akademie für 1727 in einer Abhandlung sur la formation des sels lixiviels und für 1730 in einer andern sur le sel lixiviel de gayac, und suchte besonders für diese Holzart die Präexistenz des Alkali's schon vor der Verbrennung zu beweisen. Seine Ansicht war, das Alkali sei in dem Holz an eine Säure gebunden enthalten, durch die Verbrennung werde die Säure zerstört und das Alkali nur frei gemacht, nicht geschaffen. Er bereits suchte das Alkali aus dem unverbrannten Holze durch Auflösungsmittel auszuziehen, und ohne Anwendung von Feuer darzustellen.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Bourdelin.

Aber sehr viele Anhänger hatte auch lange die entgegengesetzte Ansicht, daß das Alkali keineswegs schon gebildet in der Pflanze existire, sondern daß es vielmehr erst durch die Verbrennung erzeugt werde. Dies behaupteten schon van Helmont und Boyle, und zwar sagt Letzterer (dessen Zweck es ist, nachzuweisen, daß das Principium salinum, welches man aus den verbrennlichen Körpern erhalte, nicht als ein Element zu betrachten sei, sondern eher als erst gebildet, als zusammengesetzt angesehen werden müsse) ausdrücklich, daß jedes Alkali, gerade als solches, nur dem Feuer seine Entstehung verdanke. Im Chemista scepticus (1661) erklärt er sich folgendermaßen: Dubitari potest, utrum fixum illud et alcalizatum sal, quod tam unanimi consensu salinum incineratorum corporum principium habetur, non sit, qua alcalizatum, ignis productio? Quamvis enim sapor tartari, exempli gratia, arguere videatur, ipsum, prius quam uratur, salem continere, ille tamen sal, cum valde sit acidus, sapore plane discrepat a calcinati tartari sale lixiviato. — Sal alcalizatum, quantum ego quidem memini, ulla alia via, praeter incinerationem, nequit produci. Den ersten ausführlichen Beweis für diese

Boyle.

---

*) Louis Claude Bourdelin war 1696 in Paris geboren; 1725 trat er in die Akademie ein. Bald darauf wurde er zum Professor der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt, in welcher Eigenschaft er durch Macquer 1770 ersetzt wurde. Er starb 1777. Seine chemischen Schriften beschränken sich auf wenige, in den Memoiren der Pariser Akademie abgedruckte, Abhandlungen.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Coxe.

Ansicht suchte der Engländer Daniel Coxe zu führen, von welchem ein Discourse denying the praeexistence of alcalizate or fixed salt in any subject, before it ware exposed to the action of the fire in die Philosophical Transactions für 1674 aufgenommen ist. Von dem flüchtigen Laugensalz, welches aus Kräutern, die in Fäulniß übergegangen sind, erhalten werden könne, urtheilt dieser, daß es schon vor der Austreibung durch Feuer in ihnen enthalten gewesen sei; von dem fixen aber meint er, daß es erst durch die Verbrennung entstehe. Er stützt sich dabei auf folgende Gründe: Wäre das fixe Alkali schon in den Pflanzen in solcher Menge, wie es sich nach dem Verbrennen zeige, enthalten, so müßte man seine Gegenwart durch chemische Versuche entdecken können, was nicht der Fall sei; enthielten die Pflanzen fixes Alkali, so müßten die Thiere, welche sie verzehren, auch fixes Alkali enthalten, man finde aber in ihnen davon keine Spur, sondern nur flüchtiges; verbrenne man Pflanzen, die noch grün seien, so erhalte man kein Alkali, sondern nur Mittelsalze; lasse man Pflanzen ganz verfaulen, so erhalte man nicht die geringste Menge von fixem Alkali; wäre endlich dieses schon in allen Pflanzen enthalten, so müsse es je nach der verschiedenen Natur der Pflanzen verschieden sein, es sei aber immer dasselbe fixe Alkali, welches man durch die Verbrennung erhalte, und derselbe Proceß, die Verbrennung, sei also als die Ursache seiner Entstehung zu betrachten. — Derselben Ansicht ergeben, sagt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): Je dis, qu'il n'y a point de sel Alkali fixe dans la plante, mais que par la calcination, le feu a fixé une portion du sel acide essentiel avec des terrestreitez, qui ont rompu le plus subtil de ses pointes, et l'ont rendu poreux et en forme de chaux; c'est à cause de ces pores que cette espèce de sel se liquefie si facilement quand on l'expose à l'air; ce sont aussi ces terrestreitez, qui le rendent Alkali. Auch Tachenius, Becher und Kunkel sahen jedes fixe Alkali als erst durch Verbrennung hervorgebracht an. Die hauptsächlichste Stütze indeß erhielt diese Ansicht an Stahl. Der Letztere gründete seinen Beweis vorzüglich auf die angebliche Beobachtung, daß das Extract einer gewissen Menge Holz mehr Alkali nach dem Eindampfen und Verbrennen gebe, als eine gleiche Menge Holz unmittelbar eingeäschert. Stahl erklärte dies in der Art, daß in dem Holze die entfernteren Bestandtheile des Laugensalzes, aus welchen es durch das Feuer zusammengesetzt werde, zu weit von einander lägen, und bei

Lemery.

Stahl.

dem Abbrennen einzeln durch das Feuer verjagt würden, ehe sie sich zu Alkali verbinden könnten; im Extract hingegen lägen diese Theile einander ganz nahe, und würden somit alle vom Feuer zu Alkali vereinigt. Stahl beruft sich noch auf folgenden Versuch: Man nehme irgend eine Pflanze unter denjenigen, welche sich durch große Ergiebigkeit an feuerfestem Laugensalz auszeichnen. Man trockne sie und ziehe sie mit Weingeist aus, so lange dieser etwas aufnimmt. Das so extrahirte Holz behandle man mit kochendem Wasser; dieses werde bei dem Abdampfen eine Art von Salpeter hinterlassen. Allein durch Erhitzen des Rückstandes aus diesem Wasser erhalte man kein wahres Laugensalz, denn der Weingeist habe das harzartige Brennbare, welches zu dem Salpeter hinzukommen müsse, um Alkali mit ihm zu bilden, entfernt; durch die abwechselnde Behandlung mit Weingeist und mit Wasser habe man die Bestandtheile von einander getrennt, durch deren Vereinigung sonst bei dem Verbrennen das Alkali hervorgebracht werde.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Stahl.

In eben der Weise äußert sich St. F. Geoffroy in einer Abhandlung über die Umwandlung saurer Salze in alkalische, welche die Memoiren der Pariser Akademie für 1717 enthalten, und beweist seine Ansicht vorzüglich an einer Betrachtung, wie sich aus Salpeter fixes Alkali durch Brennen bilde. Im Salpeter, meint Geoffroy, sei die Hälfte Wasser, ein Viertel Alkali oder alkalische Erde, und das letzte Viertel Säure. Durch Destillation könne man aus Einem Pfund Salpeter zwölf bis vierzehn Unzen saures Wasser ziehen; der Rückstand in der Retorte sei eine Erde, aus welcher sich kein alkalisches Salz ausziehen lasse. In jenem sauren Wasser betrage die eigentliche Säure, durch Concentriren an Alkali und Austrocknen bestimmt, nur vier Unzen. Daß im Salpeter die Hälfte Wasser sei, lasse sich leicht erweisen; lasse man gereinigten Salpeter so lange schmelzen, bis er keine Blasen mehr werfe, so verliere er die Hälfte seines Gewichts; löse man die Masse in Wasser auf, so erhalte man wieder die ursprüngliche Menge Salpeter. Seien nun in Einem Pfunde (sechzehn Unzen) die Hälfte Wasser und vier Unzen Säure, so können nur vier Unzen alkalische Erde darin sein. Allein Ein Pfund Salpeter gebe doch durch Verpuffung mit Kohlen zehn bis zwölf Unzen fixes Alkali; diese müssen, nach Geoffroy, sich nothwendig erst bilden, und zwar aus der Säure und der Erde des Salpeters und aus dem Brennbaren der Kohle, welche durch die Feuermaterie vereinigt werden.

St. F. Geoffroy.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese Deductionen, obwohl auf Versuche gegründet, in denen Alles falsch ist, fanden damals Beifall; über die Entstehung des feuerfesten Laugensalzes sprach sich ganz in demselben Sinn auch Neumann in einer Abhandlung über die alkalischen Salze aus, welche in die Philosophical Transactions für 1726 aufgenommen ist, und von jener Zeit an glaubte man fast allgemein, alles Alkalische in der Natur sei ein secundäres Product, das flüchtige Laugensalz werde durch Fäulniß, das feuerfeste durch Verbrennung aus Säure, Phlogiston und elementarer Erde zusammengesetzt. Wie diese Zusammensetzung vor sich gehe, darüber waren die Begriffe etwas unklar; Stahl's Meinung faßt Demachy (1757) nach Juncker's Vorgang in der Uebersetzung von des Letztern Conspectus chemiae folgendermaßen zusammen: Tous les végétaux qui fournissent de l'acali fixe, contiennent un sel essentiel nitreux, beaucoup d'eau et de matière grasse. Une grande partie de cette eau et de cette matière grasse se dissipe pendant l'inflammation; la partie acide est aussi décomposée, mais s'attache à la base terrestre, et elle s'y combine avec la portion sulfureuse la plus fixe; ce qui forme du total une matière fixe, dissoluble dans l'eau, capable de dissoudre les graisses, et de se fondre au feu. — Die Hauptsache war aber, darzuthun, daß in den lebenden Pflanzen kein Alkali vorhanden sei. Die Ansicht jener Zeit über diesen Gegenstand repräsentirt Boerhave so gut, daß wir etwas weitläufiger berichten wollen, wie er in seinen Elementis chemiae (1732) zu beweisen sucht, daß alles fixe Laugensalz nicht von Anbeginn der Erde bestanden habe, sondern daß, was davon vorhanden ist, erst durch Verbrennung von Pflanzen gebildet worden sei. Nachdem er die Kennzeichen des feuerfesten Laugensalzes angegeben hat, sagt er weiter: Quousque rerum naturam novi exploratam hactenus, nunquam inventus fuit ullus sal naturalis, cui datae modo notae conveniunt. Omnes autem illi, de vegetabili materia, sola ignis actione producti fuerunt. Verum a nato orbe, atque in illo combustione facta vegetantium, semper orti fuerunt hi sales, quando arsere vegetabilia in cineres collapsa. Hinc ab omni tempore, assiduo, ubique, immensa copia fuit genita hujus salis, qui semper tandem in ipsam terram relapsus, una cum sparsis cineribus. Werde eine Pflanze anders, als durch Verbrennung, zerstört, so zeige sich kein Laugensalz. Perpendere omnino debemus, quod omnia vegetabilia, cum omnibus suis partibus, quae a prima mundi origine in

praesentem usque horam excreverunt, si absque igne comburente, per tempus cariosa iterum evanuerunt, nunquam vel unum granum alkalini fixi dederunt. Das Alkali gehöre also der Pflanze gar nicht als constituirender Bestandtheil an, weder ihrem Safte noch ihren festen Theilen. Universale et per omnia saecula confirmatum experimentum docet, nihil unquam alkalini fixi a natura dari plantis constituendis; sive humores illarum sive firmas potius partes discutere placet. Iterumque pronunciamus, conflari ignis urentis actione, non operatione naturali vegetabili, alcalina fixaque salia. Boerhave stellt nun noch einmal seinen Zuhörern vor, daß gefaulte Hölzer gar kein Alkali geben, und beweist die Entstehung des Alkali's bei der Verbrennung besonders noch durch die Vergleichung mit dem Glas, welches einige Pflanzen bei dem Verbrennen geben; so wenig als dieses Glas, so wenig sei auch das Alkali Bestandtheil der unversehrten Pflanzen. Vos igitur, Auditores, qui experimento hoc omnia ordine perpendistis, confirmabitis, sales alcalinos, fixos, vegetabiles, hucusque solos notos, corpora habenda esse per solam nata combustionem virtute ignis. Quin etiam credetis, aeque hosce sales esse sobolem unius ignis, ac vitrum, quod de cineribus maxime lixiviosis summa ignis liquefacientis potestate conficitur. Utque mortalium nemo cogitat, vitrum ita natum de vegetante, summa ignis vi eliquato, sic pariter de hoc alcali omnino fatendum.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Boerhave.

Eine solche Argumentation mußte in der damaligen Zeit überzeugend sein. Dazu kam, daß die Vertheidiger der Ansicht, das Alkali präexistire in den Pflanzen schon vor der Verbrennung, den Beweis nicht durch Experimente gehörig zu unterstützen wußten. Der Erste, welcher gültige experimentelle Beweise für die Präexistenz der Alkalien in den Pflanzen gab, war Marggraf, welcher eine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Schriften der Berliner Akademie für 1764 publicirte. Der Gang seiner Arbeit war der, daß er zu zeigen suchte, in einem natürlichen Pflanzensaft, oder in einem Theil eines solchen, wie in Weinstein und Sauerkleesalz, lasse sich fixes Alkali nachweisen, ohne daß eine Verbrennung des Saftes oder seiner festen Theile vorausgegangen sei. Er führte an, daß Weinstein in kochendem Wasser aufgelöst und mit Kreide gesättigt eine Lauge gebe, welche auf Zusatz von Salpetersäure schöne Salpeterkrystalle liefere; in den letzteren sei aber bekanntlich fixes Alkali enthalten; also müsse dies auch

Marggraf.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Marggraf.

schon in dem unverbrannten Weinstein enthalten sein. Ebenso erhielt er Salpeter durch directes Auflösen des Weinsteins in Salpetersäure, und vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) durch Behandeln von Weinstein mit Schwefelsäure. Er bemerkte, daß sich für viele aus frischen Pflanzen gezogene Säfte auf diese Weise die Präexistenz von fixem Laugensalz nachweisen lasse.

Rouelle.

Dieselben Erfahrungen wollte G. F. Rouelle schon früher gemacht und dieselbe Schlußfolgerung daraus gezogen haben. Er veröffentlichte 1771 eine Abhandlung über den Gehalt mehrerer Pflanzen an mineralischem Alkali (Natron), und bewies die Präexistenz des letztern in den ersteren, indem er diese, ohne sie zuvor zu verbrennen, mit einer verdünnten Mineralsäure behandelte; durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt er dann ein Mittelsalz, dessen Alkali in der Pflanze enthalten gewesen sein mußte. Er versicherte bei dieser Gelegenheit, daß er die Präexistenz des gewöhnlichen fixen Alkali's (des Kali's) in den Gewächsen schon 1748 auf diese Art erkannt, und seine damaligen Arbeiten zwar nicht veröffentlicht, aber doch mehreren Freunden privatim mitgetheilt habe.

Spielmann.

Viele Chemiker wurden durch alle diese Versuche nicht überzeugt. Die hauptsächlichsten Anhänger der Ansicht von der Bildung der fixen Alkalien durch das Feuer waren zu jener Zeit, als man kräftige experimentelle Beweise dagegen beizubringen anfing, Spielmann*) und Baumé; der Letztere erklärte sich in seinem Manuel de chymie (1766) eifrig für jene Ansicht, Spielmann in seinen Institutionibus chemicis (gleichfalls 1766), und in einer spätern Dissertation: Analecta de Tartaro (1780); ebenso vermochte er einen seiner Schüler, Rosenstiel, die Sache nochmals zu bearbeiten, und für seine Meinung neue Beweise zusammenzustellen, was

*) Jacob Reinbold Spielmann, einer der letzten bedeutenderen Anhänger der Becher-Stahl'schen Schule, wurde 1722 zu Straßburg geboren. Er widmete sich zunächst der Pharmacie, und bildete sich besonders 1742 in Berlin für Chemie unter Pott und Marggraf aus; zugleich beschäftigte er sich mit dem Studium der Medicin, in welcher Wissenschaft er 1748 zu Straßburg promovirte und seit 1749 an der dortigen Universität als Professor thätig war. Er starb 1783. Sehr geschätzt waren zur Zeit ihrer Veröffentlichung seine Institutiones Chemiae (1763, 2te Auflage 1766), welche in mehreren Uebersetzungen auch weiter verbreitet wurden; außerdem hat er noch viele einzelne Theile der Chemie in Programmen und Dissertationen behandelt.

in einer Dissertatio de genesi et ortu salis alcali fixi vegetabilis (1776) versucht wurde. Die Gründe, welche man damals vorbrachte, werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich unten bei Betrachtung der Ansicht Macquer's anführen, der Alles zu Gunsten der Lehre, daß Alkali bei der Verbrennung erzeugt werde, am sorgfältigsten gesammelt hat. Gegen diese Lehre traten indeß jetzt gewichtige Gegner auf; Bergman erklärte sich in seinen Anmerkungen zu Scheffer's chemischen Vorlesungen (1775) dagegen, vorzüglich aber Wiegleb*), welcher die von Marggraf angestellten Versuche wiederholte, und in derselben Richtung weiter fortsetzte (in seinen chemischen Versuchen über die alkalischen Salze, 1774). Wiegleb suchte nicht allein zu zeigen, daß Alkali schon in den nicht verbrannten Pflanzen präexistire, sondern auch, daß in diesen alles Alkali fertig gebildet enthalten sei, welches man durch Verbrennen aus ihnen erhalten kann. Und dies zu zeigen, war nothwendig, da eine Art vermittelnder Theorie damals vertheidigt wurde, welche zwar zugab, daß auch in den unverbrannten Pflanzen Alkali vorhanden sei, zugleich aber auch behauptete, daß man durch die Verbrennung ansehnlich mehr desselben erhalte, als ursprünglich dagewesen sei. Diese Theorie gab also die Präexistenz und die Schaffung durch das Feuer zu. Derartige vermittelnde Ansichten waren schon länger ausgesprochen worden; Henkel hatte sich bereits 1722 in seiner Flora saturnizans dafür erklärt, und viele, aber minder bedeutende, Chemiker waren ihm darin gefolgt, bis Macquer als der letzte und bedeutendste Vertheidiger dieser Lehre auftrat. Widersprochen wurde ihr gegen 1780 von beiden sich entgegengesetzten Parteien, die man so zu vermitteln suchte; Spielmann behauptete, in dem Weinstein sei vor der Verbrennung gar kein Alkali, und Wiegleb, in ihm sei da schon alles Alkali enthalten, was man durch Verbrennung aus ihm gewinnen könne. — Macquer in

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Wiegleb.

*) Johann Christian Wiegleb, geboren 1732 zu Langensalza, starb als Oberkämmerer und Apotheker daselbst 1800. Die deutsche Pharmacie und die wissenschaftliche Chemie verdanken ihm viel; seine vorzüglichsten Schriften sind: »Handbuch der allgemeinen Chemie« (1ste Auflage 1781 — 1786, 3te Auflage 1796); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit Schlegel, 1793); »Chemische Versuche über die alkalischen Salze« (1774); »Revision der Grundlehren von der chemischen Verwandtschaft der Körper« (1777); »Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit« (1790 — 1791); »Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie« (1777). Auch als Uebersetzer war er sehr thätig.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Macquer.

seinem Dictionnaire de chymie (1778) leugnete nicht die Präexistenz von Alkali in den Pflanzen, doch meinte er, wegen der veränderlichen Menge des Laugensalzes, die sich in den unversehrten Vegetabilien nachweisen lasse, sei es wohl nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben zu betrachten. Daß aber der größte Theil des Laugensalzes erst durch die Verbrennung zusammengesetzt und so hervorgebracht werde, beruhe auf vielen Beweisen, die ihm unwidersprechlich zu sein schienen. Denn wenn man die Pflanzen anders als durch Verbrennung zerlege, z. B. durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen, so erhalte man kein Alkali, sondern eine Säure (den Weinstein und das Sauerkleesalz z. B.; diese sauren Salze betrachteten damals viele Chemiker noch als Säuren). Wenn man dem Holz diese Säure durch Destillation oder durch Auslaugen entziehe, so gebe es dann bei der Verbrennung weit weniger Alkali, als ohne diese vorgängige Operation. Diese Säure sei also als der eine Grundstoff zu betrachten, aus welchem sich das Alkali bei der Verbrennung bilde; das sehe man auch daran, daß der Weinstein, der fast ganz Säure sei, sich in dem Feuer fast ganz in Laugensalz verwandle. Solche Pflanzen aber, welche wenig oder gar keine Säure enthalten, geben bei der Verbrennung auch nur wenig oder gar kein Alkali. Und zerstöre man die Säure dadurch, daß man das Holz in Fäulniß übergehen lasse, so erhalte man aus dem gefaulten und seiner Säure beraubten Holze fast gar kein Laugensalz.

Erledigung der Frage.

Mit Macquer's Auftreten bricht der Streit über die Entstehung der Alkalien fast plötzlich ab; die früheren Untersuchungen hatten die meisten Chemiker in den Stand gesetzt, die Gründe, die er hier zum letzten Mal als Beweise für die Erzeugung der Alkalien beibrachte, zu würdigen. Kein einzelner Chemiker trat gegen Macquer ausschließlich auf, aber in vielen Schriften aus den ersten Jahren nach 1780 findet man Macquer's Beweise richtig widerlegt; man findet darin hervorgehoben, daß bei der Fäulniß unter gewöhnlichen Umständen das Holz durch die Nässe ausgelaugt, und deßhalb an Laugensalz ärmer wird; man findet ebenso richtig die Beweise Anderer widerlegt, die einen Einfluß der Verbrennung auf die Bildung der Alkalien dadurch angezeigt finden wollten, daß, wie schon Libavius und Tachenius gefunden hatten, bei starkem Feuer weniger, bei gelinderem mehr Alkali aus demselben Holz erhalten werde, was richtig dahin erläutert wurde, daß diese Versuche, wenn sie genau wären, gegen die Ansicht sprechen würden, zu deren Gunsten sie angeführt wurden, daß sie aber sich einfach so erklären lassen,

die (irdenen) Tiegel, worin die Verbrennung vorgenommen wurde, nehmen bei starkem Feuer mehr von dem Laugensalz auf, und bei gelindem weniger. In dieser Art fand Alles, was man für die künstliche Hervorbringung der Laugensalze angeführt hatte, bald und allgemein Widerlegung.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese irrige Ansicht hätte sich vielleicht länger erhalten, wenn Stahl's Autorität längere Zeit unbestritten geblieben wäre; er hatte dieser Ansicht die größte Stütze gegeben, und die letzten Vertheidiger derselben sind alle Anhänger des Stahl'schen Systems. Mit dem Umsturz des letzteren, mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie betrachtete man jenen Gegenstand vorurtheilsfreier, und seit dieser Zeit ist über die Präexistenz der Laugensalze in den Pflanzen, über die Unrichtigkeit der Ansicht, daß sie nur unter dem Einfluß des Feuers geschaffen werden, kein Zweifel mehr unter den Chemikern. So einleuchtend scheint dies jetzt zu sein, daß man kaum begreift, wie früher daran gezweifelt werden konnte; auch hier sehen wir wieder, — wie in so vielen Beispielen, welche uns die Geschichte der Naturwissenschaften vorführt, — mit welchem Aufwand von Kräften, mit welchen Kämpfen zwischen entgegengesetzten Ansichten man erst zu Resultaten gekommen ist, deren Inhalt man jetzt als sich ganz von selbst verstehend anzusehen gewohnt ist.

Wir wollen, ehe wir die letzte wichtige theoretische Frage über die Alkalien, die hinsichtlich ihrer Constitution, näher in Betracht ziehen, zuvor noch Einiges über die Eintheilung der Körper anführen, welche man nach der Erkenntniß der oben als Merkmale alkalischer Substanzen angeführten Eigenschaften zu diesen rechnete.

Wie schon oben angegeben wurde, gab das feuerfeste Laugensalz den Anhaltspunkt ab, um andere, ihm in gewisser Beziehung analoge, Substanzen mit ihm in eine Klasse zusammenstellen zu lassen. Von dem Alcali fixum findet man das Ammoniak als Alcali volatile zuerst bei den Iatrochemikern, namentlich bei van Helmont, im Anfang des 17. Jahrhunderts unterschieden. Eine weitere Unterscheidung des feuerfesten Alkali's in sog. vegetabilisches und mineralisches (Kali und Natron) machte man erst 1736.

Eintheilung der Alkalien.

Diese Eintheilung der wirklichen Alkalien erweiterte sich bald in der Eintheilung der alkalischen Substanzen überhaupt, als man nämlich die Erden genauer untersuchte und für Körper erkannte, welche mit den Alkalien in eine Kategorie gehören. Zur Vervollständigung dessen, was hier über die Eintheilung der Alkalien angeführt wurde, müssen wir also noch

Einiges in Betreff der früheren Betrachtungen und Eintheilungen der Erden hinzufügen.

Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen. Definition derselben.

Als gemeinsame Kennzeichen der Erden dienten im Anfang der Entwicklung chemischer Kenntnisse vorzüglich die Feuerbeständigkeit und die Unlöslichkeit im Wasser; auf letzteres Kennzeichen war man hauptsächlich durch den Umstand verleitet gekommen, daß man für Erden, wie die Kalkerde z. B., welche keineswegs unlöslich sind, als den reinen Zustand den kohlensauren ansah. Feuerbeständigkeit und Unlöslichkeit in Wasser sind die distinguirenden Eigenschaften der Körper, welche schon die Alchemisten unter dem Collectivnamen Erde bezeichnen, und bleiben fortwährend die charakteristischen Merkmale für die Erden, denen die verschiedenen Chemiker noch verschiedene andere, mehr untergeordnete, hinzufügen. Den Begriff der Erde bestimmte Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) sehr vollständig, indem er ihn gab: Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens. Die Feuerfestigkeit wurde stets als ein wesentliches Kennzeichen der Erden anerkannt, und es erregte deßhalb vieles Aufsehen, als Marggraf 1768 eine wahre aber flüchtige Erde durch Destillation des Flußspaths mit Schwefelsäure erhalten haben wollte; der Irrthum, der hier zu Grunde lag, wurde bald aufgeklärt. In Beziehung auf die Schwerlöslichkeit bestimmte noch Bergman, daß ein Körper, welcher zu den Erden gerechnet werden solle, mindestens noch in dem Tausendfachen seines Gewichts an siedendem Wasser unlöslich sein müsse.

Ich habe hier nur über die Erdarten als wirklich darstellbare Substanzen in ihrem Zusammenhang mit den Alkalien zu handeln, nicht über die Ansichten, die man mit dem Begriff der Erde als dem eines Grundstoffs verband, noch über den figürlichen Sinn, den einige Chemiker dem Wort Erde beilegten, wie denn z. B. Becher darunter geradezu Element verstand, und die bis dahin als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichneten hypothetischen Grundstoffe verglasbare, brennbare und mercurialische Erde nannte. In Bezug hierauf habe ich hier nur anzuführen, daß man lange Zeit der Ansicht war, es existire Eine Primitiverde, und was man als besondere Arten von Erden unterscheide, seien nur Spielarten und Verunreinigungen jener ersten Erde. Für diese Primitiverde hielt Becher die verglasbare Erde, und Stahl und alle Anhänger des phlogistischen Systems, selbst noch Macquer, folgten ihm darin nach; die ver-

glasbare Erde glaubte man am reinsten in dem reinen Kiesel zu sehen.

Entdeckung der verschiedenen Erden.

Doch wurde bald von den Chemikern eingesehen, daß die Supposition einer Primitiverde als des hauptsächlichen Bestandtheils aller Erdarten weniger Vortheil für das Studium dieser Körper hat, als die empirische Aufstellung solcher Erden als eigenthümlicher, welche man nicht weiter zu zerlegen vermag. Ueberblicken wir rasch, in welcher Reihenfolge die jetzt als eigenthümlich anerkannten Erden entdeckt wurden. Früh bekannt und unterschieden waren die Kieselerde und die Kalkerde, aber lange zählte man der letzteren als Abarten alle Erden zu, welche sich mit Säuren verbinden. — Mehr nach physikalischen Kennzeichen als nach chemischen, und von den letzteren hauptsächlich die Einwirkung des Feuers bei Zusatz verschiedener Substanzen berücksichtigend, theilte Pott in seiner Lithogeognosia (1746) die Erden in verglasbare Erden, Kalkerden, Thonerden und Gypserden, ohne jedoch sich darüber auszusprechen, ob er eine dieser Arten für einfacher halte, als die anderen. — Bald aber wurden verschiedene Erdarten nach allen ihren Reactionen als eigenthümliche erkannt. Zuerst entdeckte als eine von dem Kalk wesentlich verschiedene Erde Marggraf 1754 die Alaunerde; derselbe that 1760, wie auch Black schon 1755, die Eigenthümlichkeit der Bittererde dar. Scheele entdeckte 1774 die Baryterde. Dies war die Kenntniß der Erdarten um 1782, wo Bergman in seiner Sciagraphia die Schwererde, Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieselerde als einfache Erdarten unterschied. Bergman räumte zwar willig ein, daß alle Erden einen gemeinschaftlichen Grundstoff besitzen können, rieth aber dringend, alle Erden, die man noch nicht weiter zerlegen könne, als einfache anzusehen. Als neue einfache Erden lehrten weiter Klaproth 1789 die Zirkonerde, Gadolin 1794 die Yttererde, Hope 1792 und Klaproth 1793 die Strontianerde, Vauquelin 1798 die Glycinerde kennen. Die Oxyde des Ceriums entdeckten 1803 Berzelius und Hisinger, und gleichzeitig Klaproth; als eigenthümlich stellte Berzelius 1828 die Thorerde fest, und Mosander entdeckte seit 1839 das Lanthanoxyd und die dasselbe begleitenden Erden.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

Hier ist wohl der Ort, Einiges über vermeintliche eigenthümliche Erden einzuschalten, die sich später als aus schon bekannten Körpern bestehend auswiesen. Bergman glaubte in seiner Abhandlung über das Löthrohr (1777) in dem Diamant eine besondere Erde annehmen zu müssen, da dieser Edelstein nach seinem Verhalten vor dem Löthrohr keine Kieselerde enthalten könne;

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

allein später, nach der Erkenntniß der wahren Natur des Diamants (vergl. bei Kohle), sprach er nicht mehr von dieser vermeintlich eigenthümlichen Erde, welche als Terra nobilis oder Edelerde unterschieden worden war. — Wedgewood glaubte 1790 in einem aus Neuholland erhaltenen Sande eine neue Erde zu finden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Zusatz von reinem Wasser gefällt werde; er nannte sie Australerde, auch als Sydneia wurde sie bezeichnet; ihre Eigenthümlichkeit bezweifelte Klaproth 1796, welcher in einer ihm zu Gebote stehenden kleinen Menge des australischen Sandes nur Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd fand, und Hatchett zeigte 1798, daß diese wirklich seine alleinigen Bestandtheile seien. — Klaproth gab 1786 an, in dem Diamantspath sei eine eigenthümliche Erde enthalten, welche er aber 1795, als aus Kieselerde und Thonerde bestehend, wieder zurücknahm. — Trommsdorff glaubte 1800 in dem sächsischen Beryll eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er Agusterde nannte, weil sie mit Säuren geschmacklose Salze bilde; Vauquelin, Klaproth, Bucholz und Trommsdorff selbst fanden aber 1803, daß diese vermeintliche neue Erde basisch phosphorsaurer Kalk sei. — Ueber Winterl's angebliche elementare Erden, die Andronia und Thelike, vergl. bei der Lehre von den Elementen (II. Theil, Seite 283) und weiter unten bei den Ansichten über die Constitution der Alkalien. — Berzelius glaubte 1815 in mehreren schwedischen Mineralien eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er als Thorerde benannte, aber schon 1820 als problematisch bezeichnete, und 1824 als basisch phosphorsaure Yttererde erkannte.

Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

Frühe hatte man schon bemerkt, daß verschiedene Erdarten sehr verschiedene chemische Eigenschaften haben; daß eine auf die Säuren ganz wirkungslos ist, während andere sich mit ihnen zu Mittelsalzen verbinden und in dieser Hinsicht sich den Alkalien anschließen. Solche Erden nannte man schon frühe terras absorbentes oder alcalinas, und zu den letzteren rechnete z. B. Fr. Hoffmann namentlich die Bittererde, als er deren auszeichnende Eigenschaften erkannt hatte. Diese alkalische Eigenschaft der Erden veranlaßte die Chemiker zu sehr verschiedenen Ansichten über die Ursachen davon; N. Lemery bekämpfte die Meinung, die bis zu ihm die herrschende gewesen war, daß jede Erde, welche eine Säure neutralisire, ein verborgenes Alkali in sich enthalten müsse, und suchte an ihre Stelle eine Theorie zu setzen, nach welcher im Gegentheil jedes Alkali erdige Theile in seiner Zusammensetzung enthalte (vergleiche Seite 44);

Kunkel hingegen meinte, das Vermögen einer Erde, eine Säure zu neutralisiren, reiche noch gar nicht zur vollkommenen Beweisführung hin, daß diese Erde alkalischer Natur sei (vergl. Seite 26). Indeß wurde doch die Bezeichnung alkalischer Erden in der Folge stets beibehalten, wie denn auch Stahl (vergl. Seite 27) die Erden zu den Alkalien im weiteren Sinne rechnete. Duhamel unterschied 1736 die Erden von den Alkalien dadurch, daß die ersteren durch die letzteren aus ihren Auflösungen gefällt werden, und die alkalischen Erden insbesondere dadurch, daß sie Säuren sättigen können. So waren die hauptsächlichsten Schritte gethan, welche unserer jetzigen Eintheilung der Erden vorausgingen. Die Vertreter der antiphlogistischen Theorie stellten zwar zuerst auch noch die Erden, ohne sie weiter abzutheilen, den Laugensalzen gegenüber, aber schon Fourcroy unterschied 1793, in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie, von der Kieselerde und der Alaunerde, als den eigentlichen Erden, die Baryt-, Kalk- und Bittererde als substances salinoterreuses, und Berthollet rechnete 1803 die drei letzteren Körper, nebst dem Strontian, geradezu unter die Alkalien, indem er diesen überhaupt alle Substanzen zuzählte, welche die Säuren vollständig neutralisiren können. Mit diesen verschiedenen Ansichten war die Classification erreicht, welche man noch jetzt in Bezug auf die basischen Substanzen befolgt; man unterschied Alkalien, alkalische und eigentliche Erden. Wie man später neben diese Substanzen auch die Metalloxyde als basische Körper stellte, werden wir in dem Abschnitt über die Salze sehen; wie die Glieder jeder der genannten Klassen von basischen Substanzen sich vermehrten, wie hingegen aus der Reihe der Erden derjenige Stoff, welcher zur Aufstellung des Begriffs Erde eigentlich Anlaß gegeben hatte, die Kieselerde, hinweggenommen wurde, kann erst bei der speciellen Geschichte der betreffenden Substanzen besprochen werden.

Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

In Beziehung auf die Constitution der Alkalien, zu deren Geschichte wir jetzt übergehen wollen, habe ich Mehreres schon oben bei der Mittheilung der Ansichten über die Kausticität angeführt. Ich habe eben noch eingeschaltet, in welcher Weise man die Erden als Körper, welche den Alkalien analog sind, betrachtete; weil die Erkenntniß der Constitution der Alkalien und die der Erden später in Eins zusammenfällt. Wie sich unsere heutigen Kenntnisse über diesen Gegenstand heranbildeten, wollen wir jetzt betrachten.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

Gegen das Ende des 17. Jahrhunderts werden zuerst Meinungen

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Lemery.

über die Constitution der Alkalien und der ihnen verwandten Körper ausgesprochen. N. Lemery (Seite 44) hielt sie für Verbindungen aus Säure und elementarer Erde, welche unter dem Einfluß der Feuermaterie entstanden seien,

Stahl.

Stahl und seine Schule (Seite 44—46) für Verbindungen aus elementarer Erde, Säure und Brennbarem. Die größere Beimischung von Säure und Brennbarem läßt die elementare Erde in den Alkalien wirksamer erscheinen, als in den darstellbaren Erden; die Alkalien sind nach Stahl überhaupt als (durch Säure und Brennbares) verfeinerte Erden anzusehen; alcalia sunt terrae subtiliatae, wie er sich in dem Specimen Becherianum ausdrückt.

Ansichten der letzten Phlogistiker.

Diese Hypothesen erhielten sich, wie wir schon oben bei der Lehre von der Entstehung der Alkalien sahen, bis zu 1770 ungefähr; bei einigen Chemikern, wie bei Macquer, auch länger. Um diese Zeit begann die Meinung vorzuwalten, die Alkalien könnten nicht künstlich erzeugt werden, und mit der Annahme dieser Meinung fielen die früheren Ansichten über die Constitution jener Körper; die Alkalien und Erden werden von den meisten Chemikern, welche die letzten Anhänger der phlogistischen Theorie sind, für einfache Körper, für chemische Elemente gehalten.

Diese Ansicht stand in vollkommenem Einklang mit den anderen chemischen Lehren, wie sie sich zu jener Zeit in dem phlogistischen System ausgebildet hatten. Es wurden hier die Metallkalke für einfache Körper gehalten; ihnen ganz analog, namentlich was die Verbindung mit Säuren angeht, verhalten sich die Alkalien und Erden. Die Aehnlichkeit zwischen den Erden und den Metallkalken ist besonders groß, weniger die zwischen den Alkalien und den Metallkalken. In Beziehung auf die ersteren beiden Körper wird deßhalb zuerst die Vermuthung ausgesprochen, daß sie in chemischer Beziehung ganz analog sein möchten; Neumann bereits hatte eine Reihe fruchtloser Versuche angestellt, um aus gebranntem Kalk ein Metall zu erhalten; Bergman in seiner Sciagraphia (1782) äußerte sich bereits, daß der Baryt ein Metallkalk sein möge, und der französische Chemiker Baron hatte dasselbe (1760) für die Thonerde geltend zu machen gesucht. Hier ist also schon die Ansicht dargelegt, daß die Erden und die Metallkalke gleichartig seien, allein beide betrachtete man als einfache Körper.

In Beziehung auf die Alkalien meinten zwar noch einige Anhänger Stahl's, in ihnen seien erdige Bestandtheile enthalten, und zwar wollte Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) wissen, in

dem Kali sei dieser erdige Bestandtheil Kalkerde, in dem Natron Bittererde, was ein anderer deutscher Chemiker, J. J. Osburg zu Erfurt, in einer vor der dortigen Akademie 1785 gelesenen Abhandlung dahin erweiterte, diese Erden seien mit Phlogiston zu den genannten Alkalien verbunden; allein diese Behauptungen wurden von den eigentlichen Repräsentanten des phlogistischen Systems zur Zeit seiner Bekämpfung nicht angenommen.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

Die Theilnehmer an der Errichtung der antiphlogistischen Theorie übernahmen von den Anhängern des vorhergehenden Systems die Alkalien und die Erden als unzerlegbare Körper. Allein in der neuen Theorie zeigte sich für diese Substanzen bald, daß sie mit Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte betrachtet werden müssen. Die ihnen analogen Körper, die Metallkalke, wurden als Verbindungen, und zwar als sauerstoffhaltige, erkannt; mit Zuversicht zog hieraus schon Lavoisier den Schluß, daß auch die Alkalien und Erden solche Verbindungen seien. Schon in einer Abhandlung über die Nothwendigkeit einer Reform in der Nomenclatur, welche er 1787 der Akademie vorlegte, äußerte er, da wo er über den Begriff eines chemisch einfachen Körpers sprach, daß wohl bald die Alkalien und Erden aus der Reihe der einfachen Körper austreten würden, ohne indeß anzugeben, in welcher Art er die Zusammensetzung der ersteren vermuthe; in seinem Traité élémentaire (1789) sprach er geradezu aus, daß, da in allen Metallsalzen die Säure und die Basis sauerstoffhaltig sei, auch wohl in den Erdsalzen die Basis sauerstoffhaltig sein müsse, und daß die Erden wahrscheinlich Oxyde seien, deren Metalle zum Sauerstoff größere Affinität haben, als Kohle, und deßhalb nicht reducirbar seien. Diese Vermuthung Lavoisier's ging also zunächst auf die Erden; für diese bestimmte er im Voraus, daß sie Oxyde seien; ich kenne keinen directen Beweis dafür, daß er auch für die Alkalien die gleiche Zusammensetzung vermuthet habe, wenn gleich aus mehreren Stellen seiner Schriften, z. B. wo er in allen Salzen den Sauerstoff für das Band hält, welches die Säure sich mit der Basis vereinigen lasse, sich indirect als wahrscheinlich annehmen läßt, daß er auch in Beziehung auf die Alkalien diese Ansicht gehabt habe.

Lavoisier.

Diese Voraussagung Lavoisier's schien sich in der That bald bestätigen zu sollen. Ruprecht, Lehrer der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, und Tondy, ein junger Neapolitaner, welcher unter jenem studirte, machten nämlich 1790 ihre Versuche über die Metallisirung

Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden.

der Erden bekannt. Ihre ersten Versuche gingen dahin, die Erde des Tungsteins und des Wasserbleies (die Wolfram- und Molybdänsäure) zu metallisiren. Es mußten sehr unreine Zusätze oder sehr eisenreiche Tiegel angewandt worden sein, denn die Metallkörner, welche man erhielt und die größtentheils aus den Ingredienzien des Tiegels bestanden zu haben scheinen, hatten das specifische Gewicht 6,8, wenn mit Wolframsäure gearbeitet worden war, und 6,9, wenn man Molybdänsäure zu metallisiren versuchte. Durch den scheinbar guten Erfolg ermuthigt, suchten sie jetzt auch die Baryterde zu metallisiren, und im stärksten Feuer erhielten sie (aus den zugesetzten Kohlen und dem Tiegel) auch wieder metallische Körner vom spec. Gew. 6,7, welche als das Metall der Schwererde angesehen wurden. Es kam bei allen diesen Operationen wenig darauf an, was man in den Tiegel that, wenn es nur mit Leinöl getränkt war, viele Kohlen mit dabei waren und recht starkes Feuer gegeben wurde; aus der reinen Baryterde erhielt man so gut Metallkörner als aus der schwefelsauren und der salpetersauren. Darauf versuchten sie auch die Bittererde, und erhielten auch aus ihr metallische Körner vom spec. Gew. 7,3; ebenso ergab die Kalkerde Metallkörner vom spec. Gew. 6,6, aus deren Auflösung in Säuren Alkalien reine Kalkerde angeblich niedergeschlagen haben sollen. Alle diese Metallkörner wurden mehr oder weniger von dem Magnet angezogen. Auch aus der Kieselerde wurde ein ähnliches Metall erhalten. Ein österreichischer Lieutenant Tihavsky setzte diese Reductionen fort; er erhielt auf demselben Wege auch aus der Alaunerde Metallkörner, allein er erklärte sich bald, wie noch mehrere andere österreichische Chemiker, z. B. der verdienstvolle Jacquin der jüngere, dahin, daß die so erhaltenen Metallkörner nicht die Metalle der Erden, sondern phosphorsaures Eisen seien (dies schien es ihnen in der Analyse zu sein; es war Phosphoreisen). Auch Klaproth (1791), der alsbald die Versuche mit der Baryterde wiederholte, erhielt ein metallähnliches Korn von großer Sprödigkeit, das ihm aber mehr Wassereisen (vgl. Hydrosiderum) als metallisirte Baryterde zu sein schien; ebenso erklärte Savaresy aus Neapel seinen Versuchen zufolge die Sache. Vollständig wurde endlich die angebliche Entdeckung als Täuschung durch Westrumb nachgewiesen in seiner »Geschichte der neu entdeckten Metallisirung der einfachen Erden, nebst Versuchen und Beobachtungen« (1791).

Die Discussion über die Zusammensetzung der Alkalien ruhte jetzt wie-

der bis gegen 1800, wo neue Hypothesen darüber aufgestellt wurden. Curaudeau folgerte 1799 aus einigen ungenauen Versuchen, daß Wasserstoff und Stickstoff in der Zusammensetzung des Kali's enthalten seien (vergl. Kali), und van Mons glaubte 1800 dasselbe Resultat aus Beobachtungen ableiten zu können, wo ihm Quecksilberoxyd und Kali erhitzt Salpetersäure und Wasser gegeben haben sollten. Curaudeau's Versuche wurden von einer Commission des Pariser Instituts für ungenügend erklärt. Aufsehen erregte es 1800, daß auch Guyton de Morveau Ansichten über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden aufstellte, welche an die früheren Hypothesen Wenzel's und Osburg's (Seite 56 f.) und die vorstehenden von Curaudeau sich anschlossen. Aus Versuchen, die er gemeinschaftlich mit Desormes angestellt hatte, folgerte Guyton nämlich, das Kali habe zu näheren Bestandtheilen die Kalkerde und den Wasserstoff, und das Natron die Bittererde und den Wasserstoff. Aber auch Kalkerde und Bittererde seien nicht einfach, sondern die erstere bestehe aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, die zweite hingegen aus Kalkerde und Stickstoff, so daß sich Kalkerde und Bittererde nur durch verschiedenen Stickstoffgehalt unterscheiden. Hiernach wären die letzten Bestandtheile der Alkalien und Erden Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.
Curaudeau.
Guyton de Morveau.

Diese Schlußfolgerungen, welche aus ungenauen, mit unreinen Substanzen angestellten, Versuchen gezogen worden waren, wurden nicht weiter unterstützt und blieben vollkommen wirkungslos auf die Ansichten der Chemiker. Ebenso wenig gewannen Winterl's Behauptungen dauernde Gültigkeit, wenn sie gleich im Anfange dieses Jahrhunderts einige Gläubige fanden. Ich habe schon im zweiten Theile (Seite 283) seiner vermeintlichen Entdeckung der Andronia erwähnt, und angegeben, in welchem Zusammenhange dieser Grundstoff seiner Meinung nach mit den Alkalien und Erden steht. Einen ähnlichen Grundstoff glaubte er noch in verschiedenen Marmorarten und Stalaktiten entdeckt zu haben, die Thelike, welche man aus diesen Substanzen erhalten sollte, wenn man sie in Salzsäure auflöse, mit Ammoniak niederschlage, abfiltrire, und das Filtrat mit kohlensaurem Kali fälle. Der Niederschlag, der dann entstehe, sei ein starkes Alkali, und verwandle sich, was das Merkwürdigste ist, dem galvanischen Strome ausgesetzt an dem positiven Pole in Flußspathsäure. Diese Schwindeleien verloren bald den Einfluß, welchen sie kurze Zeit ausgeübt hatten, da die angeblichen Versuche um so weniger gelangen, je bessere che-

Winterl.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

mische Kenntnisse der hatte, welcher sie anstellte (vergl. II. Theil, Seite 284); die Andronia und die Thelike erhielten sich nicht länger in der Reihe der alkalischen Substanzen, und ebenso wenig wurde ihnen ein Einfluß auf die Bildung der letzteren zugestanden. Wohl aber wurde man durch alle diese verunglückten Versuche vorsichtiger in den Hypothesen über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden, und die Ansicht, daß sie durch chemische Mittel unzerlegbar seien, schien befestigter als vorher. Ueberrascht

H. Davy.

wurden somit die Chemiker 1807 durch H. Davy's Entdeckung, daß sich das Kali wie das Natron durch die galvanische Elektricität zerlegen und das darin enthaltene Metall reducirt darstellen lasse. Bald wurden Davy's Versuche wiederholt und bestätigt, bald seine Ansicht allgemein angenommen, daß die Alkalien Oxyde darstellbarer Metalle seien, obgleich Gay-Lussac und Thénard eine Zeilang dagegen behaupteten, diese Metalle seien als Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff anzusehen. Die heutige Lehre von der Zusammensetzung der fixen Alkalien ist von Davy's Versuchen (1807) an zu datiren; in dem folgenden Jahre fügte er die Beweise hinzu, daß auch die Erden die gleiche Constitution haben, daß auch sie Oxyde darstellbarer Metalle sind. Berzelius und Pontin reducirten zuerst die letzteren 1808 aus Baryt und Kalkerde, stellten sie aber nur mit Quecksilber amalgamirt dar; Davy gelang es gleichfalls 1808, aus den Amalgamen die metallische Basis des Baryts, des Strontians, des Kalkes und der Bittererde zu erhalten. Das Metall aus der Kieselerde stellte Berzelius 1823 dar; die Reduction des Metalls aus der Zirkonerde bewirkte er 1824, nachdem er die Doppelverbindung aus diesem Metall mit Fluor vereinigt und Fluorkalium entdeckt hatte. Die Reduction der Metalle aus Alaunerde, Beryllerde und Yttererde gelang endlich Wöhler 1827 und 1828 aus den wasserfreien Chlorverbindungen, deren Darstellung 1826 Oerstedt gelehrt hatte. So wurde für die verschiedenartigsten Erden gefunden, was Davy zuerst für die feuerfesten Alkalien festgestellt hatte, daß sie Oxyde sind. Ueber die einzelnen historischen Umstände hinsichtlich der Darstellung dieser verschiedenen Metalle habe ich in der speciellen Geschichte der betreffenden Körper zu berichten, ebenso wie ich die Erkenntniß der Constitution des Ammoniaks erst bei der ausführlichern Besprechung dieser Substanz abhandeln werde, da derselben in der allgemeinen Geschichte der Alkalien nur in Beziehung auf die Classification und die Kausticität Erwähnung ge-

schehen konnte, das genauere Studium ihrer Zusammensetzung hingegen einen ganz andern Gang nahm, als die Erforschung der Constitution aller anderen alkalischen Substanzen aus der unorganischen Chemie.

Wir haben im Vorhergehenden die Berichterstattung über die Erkenntniß der alkalischen Substanzen im Allgemeinen weit genug fortgeführt, daß wir diesen Gegenstand als beendigt ansehen können, und wir wollen jetzt zu der Betrachtung übergehen, in welcher Weise man die Producte der Vereinigung von Säuren und Alkalien, die Salze im engern Sinne, kennen lernte.

Entwicklung der Kenntnisse über die eigentlichen Salze.

Ueber die weitere Bedeutung des Begriffs Salz habe ich oben, Seite 2 bis 7, gesprochen; hier haben wir die Ansichten über die Salze im engern Sinne, als die Producte der Vereinigung von Säuren und Basen, zu betrachten.

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen.

Der Gegensatz zwischen den Säuren und Alkalien wurde erkannt und angegeben, sobald die Chemie eine wissenschaftliche Stellung einnahm; in dem Anfang des 17ten Jahrhunderts wurde dieser Gegensatz bestimmt ausgesprochen.

Sehr verschiedene Ansichten hatte man darüber, in welcher Art dieser Gegensatz stattfinde, und in sehr verschiedener Weise bezeichnete man ihn und sein Verschwinden. Denn die deutlichere Erkenntniß dieses Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien erhielt man in der Wahrnehmung, daß er aufgehoben wird, wenn man diese Körper vereinigt, daß die Verbindungen, welche sich dann ergeben, weder saure noch alkalische Eigenschaften haben.

Viele Chemiker betrachteten zwar, wie wir schon oben gesehen haben, alle Säuren, Alkalien und eigentlichen Salze als Salze, und vermutheten in ihnen etwas Gemeinsames, — so, daß man selbst an eine Verwandlung von Säure in Alkali glaubte, und somit diese Substanzen nicht als einander vollkommen fremde ansah, — allein diese Chemiker erkannten doch den Ge-

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen.

gensatz zwischen fertig gebildeten Säuren und fertig gebildeten Alkalien an. Kunkel bezeichnete ihn in der Art, daß er den Säuren eine heiße, brennende, den Alkalien eine kalte Natur zuschrieb. Andere Chemikrr drücken diesen Gegensatz zwischen Säuren und Alkalien und das Aufheben desselben in den Neutralsalzen in anderer Weise, oft nur bildlich, aus; das Gemeinsame in ihren Aussprüchen ist nur, daß sie alle in den Säuren ein actives, in den Alkalien ein passives Princip erblicken, und die Mittelsalze als indifferente Körper betrachten. So wird von den Chemikern des 17ten Jahrhunderts das Alkali im Allgemeinen manchmal als Chaos, die Säure als Spiritus impraegnans bezeichnet. So werden in der Histoire de l'Academie des Sciences für 1700 die theoretischen Folgerungen Homberg's aus seinen Versuchen über die Mengen von Alkalien und Erden, die eine bestimmte Menge Säure neutralisiren, folgendermaßen zusammengefaßt: Si la force des acides consiste à pouvoir dissoudre, celle des alcalis consiste pour ainsi dire à être dissolubles, et plus ils le sont, plus ils sont parfaits dans leur genre; die Menge von Säure, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener Alkalien aufnehmen, betrachtet Homberg als das Maß der passiven Kraft dieser Alkalien, und umgekehrt die Menge Alkali, welche dieselben Quantitäten verschiedener Säuren aufnehmen, als das Maß der activen Kraft dieser Säuren. Nach der Anschauungsweise, die N. Lemery vorzugsweise vertrat, daß nämlich die Säuren spitzige, die Alkalien hingegen poröse Körper sind, nannte man auch die Säuren corpora implentia, die Alkalien corpora vacua. Nach Boerhave wurden von einigen früheren Chemikern die ersteren auch corpora masculina, die letzteren foeminina, und die eigentlichen Salze, welche weder sauren noch alkalischen Charakter haben, hermaphrodita genannt.

Benennung der eigentlichen Salze.

Bald bekamen die eigentlichen Salze passendere Benennungen, sobald man ihr Verhältniß zu den Alkalien und Säuren genauer erkannte. Van Helmont um 1620, der bereits wußte, daß sich ein Mittelsalz aus den beiden letzteren Stoffen bildet, nannte es sal salsum, im Gegensatz zu sal acidum und sal alcali; ebenso bezeichnete auch Tachenius alle Mittelsalze als salsa, und N. Lemery als sels salés. Viel später erst kommt die Bezeichnung Neutralsalz vor, und später noch der Ausdruck Neutralisiren. Wo wir jetzt das letztere Wort brauchen, da sagt noch Sylvius de le Boë immer vim acidi infringere oder alcali saturare. Der Ausdruck Neutralisiren kam erst in Gebrauch, nachdem man die Mittelsalze als salia

neutra zu bezeichnen angefangen hatte, und dies geschah in der Meinung, die Körper, welche wir jetzt als die eigentlichen Salze betrachten, seien gar keine Salze. Bei der ausgedehnten Anwendung des Begriffs Salz unterschieden viele Chemiker gegen 1700 als Unterabtheilungen nur die entgegengesetzten Substanzen von alkalischem und von saurem Charakter, salia acida und alcalina; die Mittelsalze sind keins von beiden, also salia neutra. Diese Benennung wurde bald allgemein; so bedient sich ihrer Fr. Hoffmann öfters und nennt z. B. das Bittersalz sal quoddam neutrum; Boerhave faßt das Kochsalz, den Salmiak, den Salpeter, den Borax als salia neutra zusammen. Zu derselben Zeit fing man auch an, die aus der Vereinigung von Säure und Alkali, den salibus simplicibus, entstehenden Salze salia composita zu nennen. Stahl bezeichnet in seiner Betrachtung von den Salzen in demselben Sinne das schwefelsaure Kali als ein doppeltes Salz, und Kunkel in seinem »Laboratorium« den Alaun als ein sal duplicatum; auch die Bezeichnung salia media stammt aus jener Periode.

Benennung der eigentlichen Salze

Was nun als Sal salsum, medium, oder neutrum zu verstehen sei, darüber waren die Begriffe längere Zeit ziemlich unklar. Lange rechnete man zu ihnen alle die Körper, die bei salzartigen Eigenschaften (starkem Geschmack und Auflöslichkeit) weder sauren noch alkalischen Charakter haben, und die dabei kein Metall enthalten. Die metallhaltigen Salze unterschied man als Vitriole, obgleich schon Geber die aus den Metallen hervorgehenden Salze kannte und als solche bezeichnete, wenn anders die unter dem Titel Testamentum Geberi, regis Indiae, de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum cursirende Schrift wirklich jenem berühmten Chemiker angehört, und die Uebersetzung treu ist. Ex metallis etiam fiunt sales, heißt es hier, post ipsorum calcinationem, et sales habent vim penetrativam et fixativam, ratione subtiliationis et acuitatis suae, ex eo quod sunt de rebus fixis et diu calcinatis in igne.

Ansichten über die Metallsalze.

Die späteren Chemiker trennen alle die Vitriole von den Salzen; der Name für die ersteren scheint gegen das Ende des 12. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu sein; Albertus Magnus ist der erste Schriftsteller, bei welchem sich die Bezeichnung findet, und zwar zunächst für den Eisenvitriol, welcher in seiner Schrift de rebus metallicis Erwähnung findet als atramentum viridum, quod a quibusdam vitreolum vocatur. Der Glas-

Ansichten über die Metallsalze.

glanz des Vitriols, welcher zu dieser Benutzung Anlaß gab *), war übrigens schon von den Alten bemerkt worden; Plinius sagt von dem in Drusen krystallisirten (Eisen und Kupfer enthaltenden), indem die aus dem Wasser sich ausscheidende Substanz bei ihm limus, Schlamm, genannt wird: Adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit. Color est coeruleus, perquam spectabili nitore, vitrumque esse creditur.

Der Glasglanz und die Bildung aus einem Metall waren die Kennzeichen, an welchen man die Vitriole erkannte. Basilius Valentinus nennt jedes krystallisirte Metallsalz Vitriol, den krystallisirten Grünspan, den Bleizucker, das salpetersaure Quecksilber sowohl, wie den eigentlichen Kupfer- und Eisenvitriol; in seinem letzten Testament, da, wo er von dem Universal der ganzen Welt handelt, sagt er: »Der Vitriol ist den Metallen vor den anderen allen befreundet und am nächsten verwandt, wie denn aus allen ein Vitriol oder Krystall kann gemacht werden, denn Krystall und Vitriol wird für Eins erkannt.« So auch unterschied Paracelsus den Vitriol, unter welchem Namen er den Kupfer- und Eisenvitriol gleichfalls mit vielen Verwechselungen noch zusammenfaßt, von dem Alaun, weil der letztere nicht aus einem Metall entstehe, und äußert sich in seinem zweiten Tractat de generibus salium: »Darum, dieweil der Vitriol der Veneri« (dem Kupfer) »dermaßen verwandt ist, und ist doch ein Salz, so wird er ein Mineral und nimmt sein Corpus aus dem Liquor der Metallen, darum er flüssig und glänzend erscheint, in seltsamer Form und Gestalt; der Alaun aber hängt in nichts den Metallen an, sondern ist frei ein Salz, das allein in der Säure steht, und nimmt sein Corpus aus der Vermischung

---

*) Basilius Valentinus giebt in seinem letzten Testament, da, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, eine andere Ableitung der Bezeichnung Vitriol, die indeß nur ein Wortspiel, ohne Grund, ist. Er sagt von der unreinen (Kupfer und Eisen enthaltenden) Vitriollösung: »Obwohl es vom gemeinen Manne nur Kupferwasser genannt wird, haben es doch die alten weisen Meister wegen seiner unaussprechlichen Tugend und Würdigkeit erhöhet, und Victriol oder Victriolum genannt, um der Ursach willen, weil sein geistlich Oleum alle drei Principia aller victoriae in sich hält und begreift.« — Richtiger giebt Agricola in seiner Schrift de natura fossilium die Ableitung an: Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum crystalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutorio vitrioli nomen imposuit.

der Erden; aber der Vitriol nicht, sondern allein aus der Vermischung der metallischen Corporen.«

Ansichten über die Metallsalze.

N. Lemery definirt 1675 den Vitriol als ein minéral composé d'un sel acide et d'une terre sulphureuse. Er berücksichtigt somit den Metallgehalt weniger, aber beachtet dafür, und zu seiner Zeit zuerst geschah dies, daß in dem Vitriol etwas Schwefeliges enthalten ist; doch läßt er dies noch auf die Basis gehen, und nicht auf die Säure. Boerhave 1732 nennt gleichfalls alle Metallsalze vitriolische Körper; an non videmus, acida cum metallis adunari in massas vitriolicas? fragt er. Die Vitriole handelt er nicht unter den Salzen ab, sondern unter den Halbmetallen; er definirt sie als semimetalla ex metallo vero et adjuncto sale (acido) constantia; doch zählt er nur solche auf (Eisen- und Kupfervitriol), welche Schwefelsäure enthalten, ohne jedoch darauf aufmerksam zu machen. Uneigentlich nur, und lediglich in Beziehung auf die Löslichkeit in Wasser, nicht anderer Analogien wegen, lassen sich nach ihm die Vitriole mit den Salzen vergleichen: Ad salina genera referimus, respectu menstrui aquei, vitriola dicta chemicis vel crystallos, quae fiunt, quoties sales solventes, acidi imprimis, discerpserunt metalla in ramenta minima atque iisdem arcte adhaerescentia, concrescunt una in glebulas, in aqua dilui aptas integre, sine ulla faece omnino, quamdiu nimirum hanc vitrioli veram formam obtinent.

Fast gleichzeitig mit diesen Aussprüchen Boerhave's, welche die Bezeichnung Vitriol noch unbestimmt auf jedes Metallsalz gehen ließen, und doch die Vitriole noch von den eigentlichen Mittelsalzen trennten, bereitete sich ein richtigeres Verständniß vor, was unter den Vitriolen zu verstehen sei und in welchem Verhältniß sie zu den Salzen stehen. E. J. Geoffroy zeigte 1728, daß die bisher vorzugsweise als Vitriole bezeichneten Körper sämmtlich Schwefelsäure in sich enthalten und salzartiger Natur sind; in Folge dieses wird der Name Vitriol von nun an den schwefelsauren Salzen ausschließlich beigelegt; die schwefelsauren Metallsalze werden zuerst, und dann auch alle anderen, den Neutralsalzen zugezählt. In dieser Weise dehnt sich der Begriff eines zusammengesetzten oder Mittelsalzes von den Alkali- und Erdsalzen auf die Metallsalze aus; um 1750 werden dieselben allgemein zu den eigentlichen Salzen gerechnet.

Ich habe weitläufiger darüber gehandelt, wie man längere Zeit einen Unterschied zwischen Vitriolen und Salzen machte, weil daraus die Unbe-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

stimmtheit in Betreff des letztern Begriffs deutlicher hervorgeht. Längere Zeit gab die Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt dafür ab, ob ein Körper ein Salz zu nennen sei. Wir wollen jetzt sehen, wie man die eigentlichen Salze als aus Säure und Basis bestehend kennen lernte.

Van Helmont ist der Erste, welcher bestimmt ausspricht, daß jede Säure durch Vereinigung mit einem entgegengesetzten Körper eine salzige Verbindung gebe; so z. B. sagt er von der Wirkung des Alkali's in der Galle auf die Säure, die im Magen sich vorfindet: Mirum dictu, quod acidus cremor salis saporem confestim acquirat, suumque salem acidum in salem salsum adeo libenter commutet; an einer andern Stelle: Fel acidum salem stomachi convertit in salem salsum, und öfters noch in ähnlicher Weise. Glauber trennte als Bestandtheile vieler Salze Säure und Laugensalz, ohne indeß den Begriff eines Salzes wirklich auf diese Zusammensetzung zurückzuführen; ebenso Sylvius de le Boë. Auch wurde damals noch nie ein Körper Salz genannt, weil er aus Säure und Alkali sich zusammensetzt, sondern nur, wenn er geschmackerregend und löslich ist; so geht aus Zwelffer's Animadversionibus in Pharmacopoeam Augustanam (1667) hervor, daß man damals das schwefelsaure Kali, welches bei Vermischung von Vitriolöl mit starker Kalilauge sogleich sich ausscheidet, seiner vermeintlichen Unlöslichkeit halber nicht zu den Salzen, sondern zu den Magisterien rechnete; dasjenige aber, was aus verdünnten Auflösungen langsam herauskrystallisirt, wurde als Salz betrachtet. Tachenius sprach in seinem Hippocrates chimicus 1666 zuerst die Zusammensetzung der eigentlichen Salze im Allgemeinen aus, daß alle sich in Säure und Alkali zerlegen lassen: Omnia salsa in duas dividuntur partes, in alcali nimirum et acidum; ihm folgt N. Lemery, der in seinem Cours de chymie ein sel salé definirt als un mélange d'acide et d'alcali, ou plutôt un alcali soulé ou rempli d'acide. Stahl ist in Beziehung auf die Constitution der Neutralsalze etwas undeutlich, hauptsächlich wegen der Verwirrung, die aus der Zusammenfassung der Alkalien und Säuren mit den eigentlichen Salzen unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Salz hervorgeht, und dadurch, daß er in den letztern bald bestimmte nähere Bestandtheile, z. B. in dem Kochsalz eine besondere Säure und ein besonderes Alkali, anerkennt, bald wieder die Salze als den Uebergang von den Säuren zu den Alkalien bildend, und mit diesen gleiche Grundstoffe, die Universalsäure, erdige Beimischung und Wasser enthaltend, betrachtet. Ich werde auf seine Ansichten

gleich nachher weitläufiger zurückkommen. Boerhave erkennt es in seinen Elementis chemiae nicht als wahrscheinlich an, daß die sogenannten Neutralsalze aus der Vereinigung von Säure und Alkali entstanden seien; er giebt zu, daß sich aus einigen von ihnen eine Säure, aus anderen ein Alkali ziehen lasse, allein es lasse sich dies auch als eine Umwandlung durch das Feuer ansehen. Zu den Neutralsalzen rechnet er den Salmiak, das Kochsalz, den Salpeter, den Borax; in Bezug auf ihre Zusammensetzung trägt er Bedenken, dem Tachenius beizustimmen. Chemistae, praecipue post Ottonis Tachenii scripta de acido et alcali, voluere, omnes illos sales ex acido et alcali, prius natis, coaluisse, sicque in rerum natura fuisse demum productos. Multa super hac materia cogitanti succurrunt; credibile admodum, salem in mari exstitisse prius, quam spiritus acidus hujus salis ullam notam suae dederit praesentiae, prius quam ullum alcali fixum de plantis exustis fuerit repertum. Er meint hiernach, das Salz habe eher bestanden, als die Säure und das Alkali, also könne es nicht aus der Vereinigung dieser Körper entstanden sein; er fügt noch einen Beweis hinzu, daß in dem Kochsalz gar kein Alkali enthalten sei, worüber man die specielle Geschichte des Natrons vergleichen mag. Die Säuren und Alkalien sieht er nicht als die eigentlichen Bestandtheile der natürlich vorkommenden Salze an, denn wenn man diese vermeintlichen Bestandtheile ausscheide und wieder vereinige, so erhalte man Substanzen von zwar ähnlicher, aber doch immer etwas anderer Beschaffenheit, als die ursprünglichen Salze waren. Fateor Acida, affusa lege artis Alcalicis, regeneratos dare sales, qui quum proxime videntur accedere ad eos sales integros, de quibus igne expulsi fuerant illi spiritus acidi. Sed tamen aliquid semper observatur discriminis inter nativos illos sales, interque regeneratos. Wohl aber erkennt er die Zusammensetzung aus Säure und Alkali für die von ihm sogenannten salina composita an, die er von den salibus neutris trennt, und definirt sie nach der Zusammensetzung; als solche betrachtet er z. B. die essigsauren Salze.

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

Die Begründung der neueren Ansichten darüber, was Salz zu nennen sei, verdanken wir G. F. Rouelle*), dessen Abhandlung über diesen Ge-

Rouelle.

*) Guillaume François Rouelle war 1703 zu Mathieu, einem Dorfe nahe bei Caën in der Normandie, geboren. Seine ersten Studien machte er in dem College zu Caën; später studirte er zu Paris, wo er sich als Apo-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung. Rouelle.

genstand in den Memoiren der Pariser Akademie für 1744 erschien. Wie schwankend die Meinungen über diesen Gegenstand vor ihm waren, ergiebt sich sehr gut aus der Einleitung zu seiner Abhandlung, die wir zur Vervollständigung des eben Berichteten hier mittheilen. La plupart des chymistes, sagt Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels; il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractère de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils resistent à toute décomposition; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcali fixes, tels sont le sel marin et le nitre; d'autres y joignent trois autres sels formés par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire, et le sel amoniacal nitreux; il y a eu d'autres Chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines. Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir; j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

Der Begriff der eigentlichen Salze war somit festgesetzt, und zwar nur auf die Kenntniß der Zusammensetzung gegründet; als Mittelsalz wurde

---

theker niederließ, und sich bald in der Chemie so auszeichnete, daß er 1742 zum Demonstrator der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt wurde. Später bekleidete er noch die Stelle eines Inspectors der Apotheke in dem Hôtel-Dieu. Die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1742 als chimiste-adjoint auf, und ernannte ihn 1752 zum associirten Mitglied. 1768 legte er seine Lehrstelle nieder; 1770 starb er zu Passy. Mehrere Abhandlungen von ihm sind in den Memoiren der Pariser Akademie, Rozier's Observations et mémoires sur la physique, dem Journal de Médecine und anderen Zeitschriften enthalten. Er hauptsächlich verbreitete das Studium der Chemie in Frankreich, und in seinen Vorlesungen bildeten sich viele der ausgezeichnetsten Chemiker, welche Frankreich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts besaß. — Weniger bedeutend war sein jüngerer Bruder, Hilaire Marin Rouelle (geboren 1718, gestorben 1778), welcher dem vorher besprochenen in seinem Lehramte folgte. Unter seinen chemischen Schriften nennen wir hier nur sein Tableau de l'analyse chymique (1774).

jede Verbindung einer Säure mit einer Basis betrachtet. Der letztere Name, als die Bezeichnung jeder Substanz, die sich mit einer Säure zu einem Salz verbinden kann, ist von den französischen Chemikern in die Wissenschaft eingeführt worden, und zwar kommt derselbe seit 1730 etwa öfter vor. Ich kann nicht mit Bestimmtheit sagen, wer ihn zuerst aufgestellt hat; Duhamel ist einer der Ersten, die sich seiner häufiger bedienten. Ueber den Sinn, welchen man mit dem Gebrauche dieses Wortes verband, kann eine Stelle aus Rouelle's Abhandlung über die Neutralsalze (1754) Aufschluß geben, wo dieser sagt: J'ai étendu le nombre des sels autant qu'il était possible, en définissant génériquement le sel neutre, un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide. (Eine der letzteren ähnliche Umschreibung brauchte Stahl, um das auszudrücken, was wir jetzt Basis nennen; die Substanz, welche in dem Kochsalze mit Säure verbunden ist, wird bei ihm in dem Specimen Becherianum [1702] als materia illa, quae sali corpus praebet, bezeichnet.)

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

Rouelle betrachtete nur die Zusammensetzung als den Charakter eines Mittelsalzes bestimmend; er sagte sich zuerst von der Ansicht los, daß jedes Salz geschmackerregend und leichtlöslich sein müsse. In seiner Abhandlung über die Neutralsalze, welche die Memoiren der Pariser Akademie für 1754 enthalten, vindicirte er z. B. dem Calomel und dem Hornblei einen Platz unter den Neutralsalzen. Daß diese, der jetzigen ganz entsprechende, Meinung bei den zunächst folgenden Chemikern keinen Anklang fand, ergiebt sich aus dem Seite 6 Mitgetheilten, wo wir sahen, daß selbst noch Bergman und Kirwan eine bestimmte Löslichkeit für ein wesentliches Kennzeichen jedes Salzes ansahen. Lavoisier und seine Schule waren es erst, welche es allgemein einführten, die Bezeichnung als Mittelsalz allen Zusammensetzungen von Säure und Basis, ohne Rücksicht auf Löslichkeit, beizulegen.

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Betrachten wir jetzt die Ansichten über die Eintheilung der Mittelsalze. Von den sauren und alkalischen Salzen trennte man diese schon länger, wie wir Seite 62 f. sahen; auch geht aus dem oben Angeführten schon hervor, daß man früher unter den ersteren keineswegs das verstand, was wir jetzt als saure und basische Salze bezeichnen. Diese letztere Distinction der

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Mittelsalze geht gleichfalls von Rouelle aus. In der eben erwähnten Abhandlung über die Neutralsalze von 1754 sprach er es zuerst aus, daß die Basen sich in verschiedenen Verhältnissen mit Säuren verbinden können. Er unterschied Neutralsalze mit Ueberschuß an Säure (sel neutres avec excès ou surabondance d'acide) als solche, welche mehr von der Säure enthalten als nöthig ist, um die Basis zum Mittelsalze zu machen; diese Salze werden nach ihm daran erkannt, daß sie leicht löslich und sogar an der Luft zerfließlich sind, auf Pflanzenfarben wie Säuren reagiren und meist mit Alkalien aufbrausen; — vollkommne oder salzige Neutralsalze (sels neutres parfaits ou salés), wo die Basis mit Säure genau gesättigt ist; diese haben eine mittelmäßige Auflöslichkeit, und ihre Lösung reagirt nicht auf die Pflanzenfarben; — endlich Neutralsalze mit wenig Säure (sels neutres, qui ont une très petite quantité d'acide), die deßhalb schwierig oder gar nicht auflöslich seien, wie das Hornsilber z. B.; diese haben insofern den Charakter eines vollkommenen Neutralsalzes, als sie die Pflanzenfarben nicht ändern. Rouelle bestrebt sich hier besonders zu zeigen, daß in der erstern Klasse von Salzen, den Neutralsalzen mit Ueberschuß an Säure, die überschüssige Säure nicht bloß beigemischt, sondern wirklich mit der Basis chemisch verbunden ist. Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de l'acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité; l'excès d'acide a aussi son point de saturation. Er zeigt dies in einer Weise, die erst viel später bei den Chemikern allgemeiner üblich geworden ist. Das erste saure Salz, für welches er es zu beweisen sucht, ist der Sublimat; er hält, wie noch viele Chemiker nach ihm, das Calomel für neutrales salzsaures Quecksilber, den Sublimat für salzsaures Quecksilber mit Ueberschuß an Säure. Er zeigt nun, daß die Quantität Säure, welche im Sublimat mehr enthalten ist als im Calomel, beständig ist, und daß man nicht Calomel mit mehr oder weniger überschüssiger Säure oder Sublimat mit noch größerem Gehalt an Salzsäure, als gewöhnlich in ihm enthalten ist, darstellen kann. Daß die überschüssige Säure im Sublimat chemisch gebunden sei, schließt er weiter daraus, daß sie in ihm in fester Gestalt enthalten ist, bei der Sublimation sich nicht von ihm trennt, und auch nicht bei der Auflösung, sondern daß der Sublimat unverändert wieder herauskrystallisirt. Also seien Calomel und Sublimat chemische Verbindungen des Queck-

silbers mit verschiedenen Mengen von Salzsäure. Als weitere Beispiele für solche Salze mit verschiedenem Säuregehalt nennt er den mineralischen Turpeth (basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd) und das Salz, welches bei der Zersetzung der Auflösung von Quecksilber in Schwefelsäure durch Wasser in Lösung bleibe und krystallisirt erhalten werden könne; die beiden Zersetzungsproducte der Spießglanzbutter (Chlorantimon) mit Wasser: das Algarothpulver und das in Lösung bleibende Salz; die beiden Salze, welche ebenso bei der Zersetzung des salpetersauren Wismuths mit Wasser entstehen; endlich den gewöhnlichen vitriolisirten Weinstein und den mit Vitriolsäure übersättigten (neutrales und saures schwefelsaures Kali), von welchem letztern er bereits angiebt, daß er sich krystallisirt darstellen lasse. Er schließt damit, daß also jetzt die Mittelsalze in drei Klassen zu theilen seien, die mit Ueberschuß an Säure, die vollkommen salzigen und bei Löslichkeit neutralen, und die mit höchst wenig Säure verbundenen. Mit Recht sagt er: Ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs étiologies. Ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie (Lehre von den Salzen).

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Bei Rouelle wird also unter einem Neutralsalze verstanden, was wir jetzt als ein eigentliches Salz bezeichnen; während er auch die sauren und basischen Salze unter den allgemeinen Begriff der Neutralsalze bringt, schränken wir diesen auf die Salze ein, welche er als sels neutres parfaits unterschied. Die letztere Beschränkung, womit zugleich der Verwirrung vorgebeugt wurde, welche durch Bergman's eigenthümliche Definirung der Neutralsalze und ihre Unterscheidung von den Mittelsalzen entstehen konnte (vergl. folgende Seite), ist seit der Ausbreitung des antiphlogistischen Systemes üblich.

Rouelle fand einen heftigen Widersacher an Baumé, welcher mehrere Abhandlungen gegen die von jenem entwickelten Ansichten in der Pariser Akademie las, die in dem Journal de Médecine und der Gazette de Médecine gedruckt wurden; seine Einwürfe stellte Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773) zusammen. Er behauptete, die von Rouelle angegebene Zerlegung der Spießglanzbutter und der salpetersauren Lösung des Wismuths in ein Salz mit Ueberschuß an Säure und in eins mit Ueberschuß an Basis habe nicht Statt; es scheide sich hierbei ein Niederschlag ab, der gar kein Salz sei, denn man könne ihm durch Waschen alle

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Säure entziehen; die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich abgeschieden habe, enthalte kein saures Salz, sondern Salz und freie Säure. Auch in dem mit Säure übersättigten vitriolisirten Weinstein sei der Ueberschuß der Säure nicht chemisch gebunden. Wenn man Vitriolsäure über Sand destillire, so hänge sie diesem an, wie in Rouelle's übersättigtem vitriolisirten Weinstein dem letztern, und doch sei im erstern Falle an chemisches Gebundensein nicht zu denken. Die Kraft, welche den Ueberschuß der Vitriolsäure an dem vitriolisirten Weinstein festhalte, sei nicht chemische Verwandtschaft, sondern eine Art Zusammenhang, der in der juxtaposition bestehe.

Rouelle's Lehre gewann einen Vertheidiger an Bayen, welcher die von jenem angegebenen Thatsachen in mehreren Abhandlungen, welche das Journal de Physique für 1774 und 1775 enthält, bestätigte und neue hinzufügte. Bergman, in seinen Anmerkungen zu Scheffer's (von ihm herausgegebenen) chemischen Vorlesungen (1775), trug gleichfalls die Rouelle'schen Ansichten vor. Er wandte hier eine unterscheidende Nomenclatur an, welche noch mehrere der nach ihm folgenden Chemiker beibehielten, indem er den bisher mit einander immer synonym gebrauchten Worten Neutral- und Mittelsalz verschiedene Begriffe unterlegte. Bergman nannte Neutralsalze die Verbindungen aus Säuren und Alkalien, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; Mittelsalze nannte er die Verbindungen von Säuren mit Erden und Metallen, und unterschied diese in saure, basische und Neutralmittelsalze (die Mittelsalze nennt Bergman sonst auch noch analoge Salze, im Gegensatze zu den eigentlichen aus Säure und Alkali bestehenden Salzen, und unterscheidet die neutralen als vollkommene, von den sauren und basischen als unvollkommenen Mittelsalzen). Derjenige Chemiker aber, welcher hauptsächlich zur Annahme der Rouelle'schen Eintheilung der Mittelsalze in saure, neutrale und basische beitrug und zugleich den Beweis kräftig führte, daß in ihnen allen sämmtliche Bestandtheile chemisch gebunden sind, war Berthollet, der in seiner Statique chymique (1803) weitläufiger sich darüber verbreitete.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Wir haben jetzt gesehen, wie die heutige Eintheilung der Mittelsalze, was das Mengenverhältniß der Bestandtheile betrifft, in die Wissenschaft eingeführt wurde; betrachten wir nun die Eintheilungen, welche auf Grund der Anzahl der Bestandtheile für nöthig befunden wurden.

Einteilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Die Zahl der Bestandtheile in den Mittelsalzen deutete man bereits um 1700 in der Art an, daß man sie salia composita, im Gegensatze zu den einfachen Salzen, den Säuren und Alkalien, nannte. Angeführt wurde außerdem schon oben, daß sich für die zwei Bestandtheile enthaltenden Mittelsalze bereits bei Stahl der Name doppelte Salze findet. (Die Substanz, welche man als den Typus eines solchen Mittelsalzes lange betrachtete, der vitriolisirte Weinstein, führte in Bezug hierauf auch den Namen Doppelsalz, arcanum duplicatum.) Dieser Ausdruck erhielt sich lange, und bei den meisten Chemikern noch um 1780 bedeutete Doppelsalz, was uns jetzt ein einfaches Salz ist. So nennt noch Bergman in seiner Sciagraphia die Verbindungen Einer Säure mit Einer Basis sales duplices. Bergman bespricht hier auch schon die sales triplices, versteht jedoch etwas Anderes darunter, als was wir jetzt damit meinen; er bezeichnet damit die Fälle, wo zwei Salze gemischt mit einander vorkommen, wie z. B. das mit Eisen verunreinigte Bittersalz (magnesia vitriolata vitriolo martis inquinata), der eisenhaltige Kupfervitriol (vitriolum cupri martiali contaminatum) und ähnliche.

Von solchen Mischungen zweier Salze unterschied man später die aus zwei Salzen bestehenden chemischen Verbindungen. Bergman hatte schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Salze von Bittererde und einigen Metallkalken die Eigenschaft haben, mit Ammoniak zusammengesetztere Salze zu geben, in welchen die Säure und die Basis jener Salze mit Ammoniak verbunden seien. Bestimmtere Angaben darüber, welche die Existenz zusammengesetzterer Salze als wirklicher chemischer Verbindungen außer Zweifel setzten, lieferte später (1790) Fourcroy; er zeigte besonders, daß aus der Lösung der schwefelsauren Bittererde man nur eine bestimmte Menge der Basis durch Ammoniak fällen kann, und daß in der Lösung ein Salz enthalten ist, welches krystallisirt erhalten werden kann und Schwefelsäure, Bittererde und Ammoniak enthält; die erstere gerade in dem Verhältniß, daß ihre Menge die Quantitäten der beiden Basen neutralisirt. Das Vorkommen solcher complicirteren Verbindungen wurde bald an dem Alaun bestätigt, in welchem neben der Thonerde ein Alkali als nothwendiger Bestandtheil nachgewiesen wurde (vergl. Alaun).

Diese Salze, welche zusammengesetzter als die aus Einer Säure und Einer Basis bestehenden, bisher doppelte genannten, sind, nannte man dreifache oder

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Tripelsalze. Allein in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systemes nannte man die Säuren und Basen nicht mehr einfache Salze, sondern bezeichnete mit dem letztern Ausdrucke, was man bisher doppelte Salze genannt hatte, und der Name Doppelsalz wurde jetzt auf das übergetragen, was man bisher als Tripelsalz bezeichnet hatte, ohne indeß den letztern Ausdruck ganz verdrängen zu können. Hierauf beruht es, daß man jetzt noch für dieselbe Klasse von Salzen die sich widersprechenden Namen Doppelsalze und Tripelsalze als gleichbedeutend gebraucht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Es bleibt noch übrig, Einiges über die Ansichten hinzuzufügen, welche man hinsichtlich der Constitution der Salze hatte.

Die Alten scheinen, soweit sich Plinius' Angaben zusammenfassen lassen, sich keinen bestimmten Begriff über die Bildung des Salzes gemacht zu haben. Sie schreiben dem Winde und der Sonne einen Einfluß auf die Entstehung der verschiedenen Arten von Salz zu; doch verdienen die desfalsigen Aussagen keine weitere Erörterung. Eine Meinung nur findet sich ausgesprochen, welche einiges Interesse hat; es ist die, daß einige salzartige Substanzen aus Wasser und Erde bestehen. Schon oben (Seite 2 f.) habe ich einiges hierauf Bezügliche mitgetheilt; am bestimmtesten äußert sich Plinius in Beziehung auf die Entstehung des alumen: Omne fit ex aqua limoque, terrae exsudantis natura. Ich erwähne dieser Idee, weil an sie Stahl's gleich zu besprechende Ansichten erinnern.

Lange Zeit findet man über die Constitution der Salze nichts Bestimmtes ausgesprochen; was die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung aus Säure und Basis angeht, so ist darüber in dem Vorhergehenden alles Bemerkenswerthe mitgetheilt worden. Man kann diese Erkenntniß gewissermaßen die empirische der Bestandtheile der Salze nennen, hier haben wir uns mit den Ansichten über die rationelle Constitution der Salze zu beschäftigen; eine Sonderung zwischen beiden Forschungen war seit längerer Zeit bereits versucht. Denn als man erkannte, daß Mittelsalze aus der Vereinigung von Säure und Basis entstehen, so schloß man keineswegs sogleich hieraus, daß die Mittelsalze aus Säure und Basis bestehen. Darüber Aufschluß zu geben, bildete den Gegenstand mehrfacher und sehr verschiedener Ansichten.

N. Lemery.

N. Lemery in seinem Cours de chymie weiß z. B., daß ein sel salé aus

Ansichten über die Constitution der Salze. N. Lemery.

der Mischung einer Säure mit einer Basis entsteht. Doch wirft er noch die Frage auf, weshalb ein so entstandenes sel salé salzig ist, und macht sich über die Ursache dieser Eigenschaft folgende Vorstellung. Pour le sel, je crois qu'il y en a un, dont tous les autres sont composéz, et je pense qu'il se fait lors qu'une liqueur acide courant dans les veines de la terre, s'embarasse et s'incorpore insensiblement dans les pores des pierres qu'elle dilate et attenue; ensuite par une fermentation et coction de plusieurs années, il se forme un sel qu'on appelle Fossile, et il y a beaucoup de vraisemblance en cette opinion, puisque du mélange des acides avec quelque matière alcali nous retirons tous les jours par la chymie une substance semblable à du sel. Dieses sel fossile oder gemme betrachtet nun Lemery als das eigentliche Salz; es sei dem gewöhnlichen Küchensalz sehr ähnlich; er scheint die Salzigkeit der sels salés als auf einem Gehalte an sel fossile beruhend anzusehen. Der Salpeter z. B. sei nur eine Verbindung von diesem Salze mit flüchtigen Stoffen: il en diffère seulement en ce qu'il a plus d'esprits; de sorte que quand on veut prendre la peine d'en exalter une partie, ce qui reste est de la même nature du sel gemme; und er bilde sich durch Zutreten flüchtiger Säure aus der Luft zu dem sel gemme: je crois que le salpestre est formé dans les pierres et dans les terres par l'acide de l'air, de la mesme manière que le sel gemme est formé dans les mines par la liqueur acide; et que cet acide de l'air ayant insensiblement penetré les pierres, fait un sel semblable au commencement au sel gemme, mais qu'ensuite de nouveaux esprits acides s'y meslent, et le rendent entre volatil et fixe.

Die Ansicht, daß ein Ursalz in allen Mittelsalzen enthalten sei, fand keine weiteren Anhänger.

Stahl.

Im Gegentheile finden wir die Meinung, die Salze bestehen aus elementarer Erde und Wasser, von dem Ende des 17. Jahrhunderts an durch ausgezeichnete Chemiker vertreten. An ihr hängt Kunkel in seinen »chemischen Abhandlungen, darin gehandelt wird von den Principiis chymicis«, und vertheidigt sie gegen den Einwurf, den man damals bereits daraus gezogen hatte, daß die Mittelsalze im Feuer nicht in Wasser und Erde sich zerlegen; aber hauptsächlich war es Stahl, der dieser Lehre Ansehen verschaffte, und sie besonders durch seine »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer

Ansichten über die Constitution der Salze. Stahl.

zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, verbreitete. Stahl's Ansicht war, daß in allen sauren, neutralen und alkalischen Salzen Eine Primitivsäure enthalten sei, welche aus elementarer Erde und Wasser bestehe (Seite 15); dies ist also die Zusammensetzung der Säuren wie der Alkalien, diese Körper enthalten dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen. Also müssen auch die Verbindungen dieser Körper dieselben Bestandtheile, nur in abgeänderten Verhältnissen, enthalten; die Neutralsalze entstehen aus der Vereinigung von Säure und Laugensalz, und enthalten elementare Erde und Wasser als letzte Bestandtheile. Die Zerlegung der Salze in diese Bestandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien; in der That nimmt Stahl an, der Pfannenstein, der bei dem Sieden des Kochsalzes sich bildet, sei daraus entstanden, daß sich Wasser ausgeschieden habe, und die rückständige Erde bilde die Incrustation.

Boerhave.

Boerhave äußert sich nicht über die Elementarbestandtheile der Salze; nur sucht er zu zeigen, daß in dem salzartigen Körper, welcher aus irgend einer Substanz und Säure entsteht, diese beiden Stoffe nicht deßhalb als Bestandtheile angenommen werden können, weil sie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beispiele auf, wo seiner Meinung nach der eine dieser bildenden Stoffe verschwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Essig und aus Quecksilber mit Scheidewasser entstehen, sei wohl noch Blei und Quecksilber als Bestandtheil enthalten, aber die Säuren seien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursum separatus inde neutiquam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.

In der zunächst folgenden Zeit finden wir einen Stillstand in der Behandlung der Frage über die Constitution der Salze. Stahl's Ansicht wurde von seinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Sturze des phlogistischen Systemes wird sie in den vorzüglichsten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert sich nichts Wesentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie tritt jene Ansicht ganz still ab. Dagegen erhebt sich schon früher eine andere Discussion über die

Constitution der Metallsalze, welche mit allen späteren Behandlungen der Salztheorie im engsten Zusammenhange steht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, was man als die letzten Bestandtheile der Mittelsalze anzusehen habe. Mit dieser im Einklange äußert sich Stahl aber auch noch über die näheren Bestandtheile der Mittelsalze, und als diese nimmt er Säure und irgend einen andern Stoff an. Er spricht von dem sauren und dem laugensalzigen Grundwesen in den Neutralsalzen, und sieht oft ganz davon ab, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbestandtheile haben, die somit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metallischen Salzen aber nimmt er als nähere Bestandtheile die Säure und das Metall an.

Ob ein Metall sich als solches, oder verändert, mit Säure verbinde, darüber wurden sehr verschiedenartige Ansichten geäußert.

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen.

Geber in der oben (Seite 63) besprochenen Schrift: Testamentum, sagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze entstehen, wenn sie vorher in Kalke verwandelt worden sind. Ex metallis fiunt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in sich enthält, darüber äußert er sich nicht. Die Ungewißheit in letzterer Beziehung ist es, welche die wahre Ansicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verstehen läßt; wir sahen bereits im II. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Substanz, welche eine Verbindung bildet, in dieser noch ganz enthalten ist, daß viele der Ansicht waren, jede Bildung einer Verbindung sei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausscheidung eines Bestandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da gewesenen Substanz. Bis dieses nachgewiesen war, konnte keine Forschung darüber versucht werden, in welcher Gestalt ein bestimmter Stoff in einer Verbindung enthalten sei, ob isolirt als näherer Bestandtheil, oder verändert. Wenn somit schon Norton und später van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweisen suchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflösungen enthalten sind, so ist hierin nur der Gedanke anzunehmen, daß sie die Beständigkeit gewisser Stoffe anerkannten, welche sie selbst noch in Verbindungen mit allen wesentlichen Eigenschaften enthalten sein läßt, nicht aber ein Ausspruch, daß ein Metall als solches, und nicht etwa verkalkt, sich mit Säuren verbinde.

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen.

Die nächste Folge der Anerkennung der richtigen Lehre, daß die Metalle in ihren Auflösungen noch unverändert enthalten seien, war indeß die unrichtige Annahme, daß sich ein Metall unverändert, in seinem metallischen Zustande, mit Säuren vereinige. So betrachtete Glauber in seinen novis furnis philosophicis (1648) die Antimonbutter als eine Verbindung von metallischem Antimon mit Salzsäure und nannte sie einen spiritus salis, darin der regulus antimonii solviret sei; ebenso betrachteten Lemery und Boerhave die Metallsalze als aus unmittelbarer Vereinigung des Metalls mit Säure hervorgehend, und die dabei stattfindende Effervescenz als etwas ganz Unwesentliches. Der Erste aber, welcher ausdrücklich behauptete, daß ein Metall nur als Regulus, und nicht verkalcht, sich mit Säure vereinige, war Stahl, in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718).

Stahl.

Stahl handelt hier unter anderen davon, daß das Phlogiston von dem gemeinen Schwefel sehr verschieden sei, obgleich Frühere das verbrennliche Princip im Allgemeinen als Schwefel bezeichnet hätten; er führt den Beweis damit, daß er zeigt, man könne Substanzen mit Phlogiston verbinden, die der Vereinigung mit Schwefel nicht fähig seien, wie z. B. Metallkalke. Weiter verhalten sich nach ihm geschwefelte Substanzen ganz anders als brennstoffhaltige; Metalle, die ihres Phlogistons beraubt seien, werden nicht von Säure angegriffen; füge man das Phlogiston dem Metallkalke zu und mache reguliniſches Metall daraus, so vereinige sich dies vollkommen mit Säuren; schwefelhaltiges Metall aber thue dies nicht (weil der Schwefel nicht mit Phlogiston identisch sei), sondern das Metall werde aufgelöst und der Schwefel bleibe zurück. »Denn gleichwie keine Eisen- oder recht ausgebrannte Kupferasche, oder Crocus (Eisenoxyd), oder rechte Spießglanzasche, so wenig auch selbst ein recht helles vitrum vom Spießglanz, auch Bleiglätte und Zinnasche, gemeinen Schwefel mehr an oder in sich nimmt; also, wenn man hingegen einen Kupferkies wohl klein reibt, und ein gutes Scheidewasser darüber gießt, so löset es nicht allein das Metall auf, und vom Schwefel ab, sondern auch mit solcher Heftigkeit, daß man wohl Verdruß davon haben kann, daß es mit gewaltigen Dünsten den subtilesten Spiritus austreibt, oder wohl gar überläuft. Da doch das Scheidewasser einen Eisen-crocum, dessen verbrennliches Wesen ausgejagt ist, nicht im geringsten angreift. Ein Gleiches erweiset sich an dem Spießglanze, dessen reguliniſchen Theil das scharfe Salzwesen im

Mercurio sublimato begierigst anfällt, daß auch so stracks im Kalten, wenn man unter 4 Theile Mercurii sublimati einen Theil klares Spießglanzpulver reibt, es in der Arbeit und unter der Hand naß und breiweich wird und darauf im butyro überfährt, der Schwefel aber mit dem erledigten Quecksilber zu Zinnober wird; desgleichen es an einem recht ausgebrannten Calce oder am Antimonio diaphoretico wohl bleiben läßt. Woraus also genugsam erhellet, daß der Schwefel diese Metalle weder halb, noch ganz habe machen können« (d. h. sie nicht regulinisch habe machen können). Und diese Ansicht, daß sich die Säuren nur mit regulinischen, nicht mit verkalkten Metallen vereinigen, vertheidigte er noch in seiner 1723 erschienenen Schrift: »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen u. s. w.«, wo er geradezu den Gehalt an Phlogiston (die Metallicität) als die Bedingung hinstellt, daß eine Vereinigung mit Säuren statthaben könne. »Es bleibt doch wahr,« sagt er hier, »daß das Scheidewasser keinen wahren Kalch; weder von Eisen, noch Kupfer, noch Zinn, noch regulo antimonii, woraus das brennliche Wesen recht völlig ausgebrannt ist, angreift,« und später: »Es möchte wohl die allererste Frage stattfinden, auf was vor Grund alle dergleichen Aetzwasser« (Säuren) »ihren Angriff überhaupt verrichten. — — Solches habe ich nun bereits eben berührt, daß es nehmlich durch das in den Metallen offenbarliche verbrennliche Wesen« (Phlogiston) »geschehe.«

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen. Stahl.

So wurde durch Stahl die Ansicht in die Wissenschaft eingeführt, daß in den metallischen Auflösungen und Salzen die Säure einerseits und das regulinische Metall andererseits die näheren Bestandtheile seien. Die auf ihn folgenden Chemiker nahmen sie alle an, in G. F. Rouelle's Abhandlung über die Neutralsalze von 1754 z. B. werden der Sublimat und das Calomel als Verbindungen von Salzsäure mit metallischem Quecksilber betrachtet, und die Zusammensetzung aller Metallsalze wurde in dieser Art sich vorgestellt.

Bergman.

Bergman war es, der zuerst dieser Ansicht entgegentrat; er bekämpfte sie nicht durch eine besondere Arbeit, aber an vielen Stellen seiner Schriften betrachtete er es, auf experimentelle Beweise gestützt, als unzweifelhaft, daß sich die Säuren nicht mit den regulinischen, sondern nur mit den verkalkten Metallen zu Salzen vereinigen. Hierdurch erhielt die Lehre von den Salzen in dem phlogistischen Systeme eine große Ein-

Ansichten über die Constitution der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieses Systemes betrachteten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. s. w. als chemisch unzerlegbare Substanzen (nur die vegetabilischen Säuren und sehr wenige unorganische, wie die schweflige Säure z. B., galten als zusammengesetzt), ebenso die Alkalien und Erden und die Metallkalke. Die meisten Salze konnten somit als Vereinigungen zweier chemisch einfachen Körper, einer Säure und einer Basis, angesehen werden.

Lavoisier.

Dieser letztere Satz wurde durch Lavoisier's Arbeiten umgestoßen, welcher in den Metallkalken und Säuren zusammengesetzte, sauerstoffhaltige Körper erkannte; doch bestätigte er Bergman's Ansicht insofern, daß sich auch nach ihm die Metalle nur verkalkt mit Säuren zu Salzen vereinigen. Lavoisier behandelte diesen Gegenstand hauptsächlich in einer Abhandlung »über die Lösung von Metallen in Säuren«, welche in den (1785 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie enthalten ist. Er zeigte hier, daß ein Metall stets mit Sauerstoff vereinigt sein muß, um sich in einer Säure lösen zu können, und daß das Metall sich bei der Auflösung in Säure entweder auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Wassers, oder der Säure selbst, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogistischen Systemes hatte man nun zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerlegbaren Basen (Metalloxyden) einerseits und Verbindungen von Säuren mit unzerlegbaren Basen (Alkalien und Erden) andererseits. Doch sprach schon Lavoisier in seinem Traité élémentaire de chymie (1789) aus, daß der gemeinschaftliche Gehalt an Sauerstoff in der Basis und in der Säure das Band zu sein scheine, was diese Bestandtheile zu Metallsalzen vereinige, und daß somit auch vielleicht die unzerlegte Basis in der andern Reihe von Salzen sauerstoffhaltig sein möge (vergl. Seite 57). Wir haben oben in der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Alkalien gesehen, wie diese Vermuthung Lavoisier's sich durch Davy's Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Oxyde sind, glänzend bestätigte.

Zu dieser Zeit schien es also ausgemacht, daß alle Salze Verbindungen zweier oxydirten Stoffe seien, nur die Ammoniaksalze wurden damals als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forschungen, welche darthaten, daß die so mühsam gewonnene Ansicht über eine gleichartige

Ansichten über die Constitution der Salze.

Constitution aller Salze der Natur doch nicht entspreche und abgeändert werden müsse. Der Arbeiten, welche dies darthaten, habe ich schon oben bei der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Säuren (Seite 18) erwähnt; die Untersuchungen, welche die Reform der Lavoisier'schen Ansicht über die Zusammensetzung der Säuren herbeiführten, übten einen gleichen Einfluß auf die Theorie der Zusammensetzung der Salze aus. Diese Forschungen betrafen zunächst die sogenannten salzsauren Salze; Gay-Lussac und Thénard zeigten 1809, daß die möglichst wasserfrei dargestellte Salzsäure sich nicht geradezu mit Oxyden zu Salzen vereinigt, sondern daß hierbei immer so viel Wasser sich abscheidet, daß der ganze Sauerstoffgehalt des Oxydes darin enthalten ist; daß man in den sogenannten salzsauren Salzen ebenso wenig, wie in dem salzsauren Gase, Sauerstoff als Bestandtheil nachweisen kann. H. Davy sprach 1810 die Ansicht aus, daß die sogenannten salzsauren Salze sauerstofffreie Verbindungen eines unzerlegbaren Körpers, des Chlors, mit Metallen seien, und gab so Anlaß zu der Trennung aller Salze in zwei große Gruppen, sauerstoffhaltige und sauerstofffreie; der Mangel an Uebereinstimmung, welcher hierdurch für die Constitution anscheinend vollkommen analoger Substanzen herbeigeführt wurde, ließ viele Chemiker indeß sich weigern, Davy's Ansicht beizutreten. Es zogen diese vor, consequent alle Salze als aus der Vereinigung zweier Sauerstoffverbindungen entstehend zu betrachten, und das salzsaure Gas als ein Hydrat der hypothetisch wasserfreien Salzsäure, das bei der Bildung salzsaurer Salze aus salzsaurem Gase und Oxyden sich abscheidende Wasser als aus der Säure austretendes Hydratwasser, nicht als durch den Sauerstoffgehalt des Oxydes erzeugtes, anzusehen. Doch gaben Gay-Lussac und Thénard, welche noch 1811 sich für Beibehaltung dieser modificirten, die Zusammensetzung der Salze unter Einem Gesichtspunkte zu betrachten gestattenden, Ansicht über die Salzsäure ausgesprochen hatten, schon das folgende Jahr der Davy'schen Theorie den Vorzug, wonach das salzsaure Gas, wie die sogenannten salzsauren Salze, sauerstofffreie Verbindungen sind. Bald mehrten sich die Beweise für die Existenz sauerstofffreier Salze; die Verbindungen des Jods mit Metallen wurden durch Gay-Lussac 1814 bekannt, hauptsächlich aber trugen die Untersuchungen desselben Gelehrten über die aus Cyan und Metallen gebildeten Salze (1815) dazu bei, alle Zweifel darüber zu beseitigen, daß Sauerstoffgehalt keine nothwendige Bedingung

H. Davy.

Ansichten über die Constitution der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht über den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze nun genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber; für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyansalze, bekannt; eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Oxyde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzteren Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweichen, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des so verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner Auf-

stellung wenig beachtet, längere Zeit fast vergessen geblieben. Dieser Versuch bestand darin, alle Salze als den Haloidsalzen ähnlich zusammengesetzt anzusehen; indirect sprach ihn H. Davy aus, in seiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren sauerstoffhaltigen Salzen den Sauerstoff nicht als auf Säure und Basis vertheilt anzusehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Bestandtheile anzunehmen, sondern das Metall selbst als einen der näheren Bestandtheile zu betrachten. Ich habe da schon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen scheint, daß er bereits in den Sauerstoffsalzen ein Metall einerseits und einen zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Körper andererseits als nähere Bestandtheile angenommen habe, welcher letztere zusammengesetzte Körper sich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe dort angeführt, daß Dulong zuerst (1816) diese Ansicht bestimmt ausgesprochen hat, und wie seine fruchtbare Idee von den ihm zunächst stehenden Chemikern verkannt und vernachlässigt wurde. Mit welchem Erfolge sie in unserer Zeit wieder vertheidigt worden ist, mit welchem Rechte sie darauf hin bestritten wird, daß sie gesuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß sie die deutlichst ausgesprochenen Analogien unter den verschiedenen Salzen in Einer Art der Zusammensetzung gut repräsentirt, — darüber zu handeln, ist hier nicht der Ort.

Ein anderer Versuch, dessen Discussion die Chemiker weniger beschäftigte, weil er den gordischen Knoten der Salztheorie eher zerschneiden als lösen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. In demselben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Bonsdorff, daß sich verschiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß sich das eine als eine Säure, das andere als eine Basis betrachten läßt; so sah er das Quecksilberchlorid als einen säureartigen, das Chlorkalium als einen basisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine salzartige Verbindung entstehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwischen Jodmetallen beschrieb, entwickelte dieselben Ansichten bestimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines sogenannten salzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, sondern als

Boullay.

Ansichten über die Constitution der Salze. Boullay.

eine Säure oder eine Basis; erst durch das Zusammentreten zweier solcher Verbindungen entstehe ein Salz. Jedes Salz habe zwei zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile; diese letzten können Oxyde oder Chloride oder Jodide sein. — Die Aufstellung dieser Ansicht blieb ohne Einfluß auf die Wissenschaft; fast alle Chemiker sahen ein, daß die Natur die Analogien macht und nicht der Chemiker; daß man nicht sagen kann: zwei Körper sind analog, wenn wir ihnen analoge Formeln geben, und im andern Falle sind sie nicht analog, wären sie sich auch noch so ähnlich, sondern daß die Aufgabe ist, für die Substanzen, welche die deutlichst ausgesprochene Analogie haben, diese in einer Analogie der Formeln auszudrücken.

Allgemeine Betrachtungen.

Die eben erwähnte theoretische Ansicht hinsichtlich der Constitution der Salze ist die letzte, über welche wir in dieser Geschichte zu berichten haben; die historische Betrachtung, wie sich die Begriffe Säure, Alkali, Salz entwickelten, können wir hier schließen.

Wie verschiedenartig sind die Ansichten, die man über jede dieser Klassen von Körpern gehegt hat. Mit welcher Selbstzufriedenheit wurden diese Ansichten ausgesprochen; wie gut erklärten viele von ihnen alle zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten Thatsachen; wie oft schien sogar ihre Naturgemäßheit dadurch bestätigt zu sein, daß sie das Statthaben von Thatsachen voraussagten, deren directer Nachweis bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, und der später bei vervollkommneteren Hülfsmitteln wirklich geführt wurde. Es gehört ein ausgebreiteteres Bekanntsein mit den vorzüglichsten Schriften Einer Periode, eine speciellere Einsicht in die Eigenthümlichkeiten Einer Zeit, als durch die Bruchstücke, die eine historische Arbeit wie die vorliegende bieten darf, vermittelt werden kann, — es gehört ein vollkommenes Lossagen und Vergessen von Allem, was nach einer solchen Zeit gearbeitet und gefunden wurde, dazu, daß man sich eine richtige Vorstellung davon machen kann, mit welcher Sicherheit man so oft über die wichtigsten theoretischen Fragen vollkommen im Reinen zu sein glaubte.

Und stets wechselte mit einer solchen vermeintlichen Sicherheit ein völliger Umsturz der bisher gehegten Ansichten; mit dem schnellern Vor-

anschreiten der Wissenschaft wächst in sehr vielen Fällen nicht die Sicherheit der Erklärungen, wohl aber die Zahl der sich bekämpfenden und ersetzenden Theorien.

Sind wir der Wahrheit in Bezug auf einige der theoretischen Fragen, die wir in dem Vorstehenden behandelt haben, jetzt wirklich viel näher gekommen, als es unsere Vorgänger vor hundert, vor hundertfunfzig Jahren waren? Ihre Ansichten sind durch die Späteren als falsch erwiesen worden, aber um wie viel sind diese mit ihren neueren Ansichten der Wahrheit näher gerückt und wie weit sind sie noch davon entfernt? Wenn der Maßstab der Annäherung an die Wahrheit sich danach mißt, inwiefern die Erklärungen den bekannten Thatsachen entsprechend sind, so waren viele der früheren Ansichten der Wahrheit so entsprechend, wie unsere jetzigen. Und den wievielsten Theil der Thatsachen, die noch erforscht werden können, wissen wir denn? bilden nicht vielleicht die uns bekannten nur einen sehr kleinen Theil davon, und was ist in diesem Falle das Verhältniß unserer Theorien zu der Wahrheit?

Diese Betrachtungen können kein Hinderniß in den Weg legen, in dem Aufsuchen der Wahrheit voranzuschreiten. Sei es viel, sei es wenig, um was wir uns ihr nähern, genug, daß wir streben, ihr näher zu kommen, und daß jede Berichtigung einer irrthümlichen Ansicht wenigstens eine Entfernung von ihr beseitigt. Diese Betrachtungen machen nicht muthlos, wohl aber geht aus ihnen hervor, daß das Stillstehen bei veralteten Ansichten ebenso nutzlos ist, als das taumelnde Verfolgen jedes sich neu eröffnenden Weges; daß die Mißachtung früherer Ansichten, an welches unsere Zeit so gewöhnt ist, sich selbst straft, denn die Würdigung der früheren Arbeiten, an welche die kommende Generation von der jetzigen gewöhnt wird, bedingt diejenige, welche die erstere den Leistungen der letztern zukommen lassen wird. Die Ansichten, welche jetzt herrschen, werden vielleicht verhältnißmäßig früh veraltet sein; mögen sie wenigstens in einer spätern Geschichte als solche dastehen, welche die Vorarbeiten der Früheren nicht mißachteten und so auf eine gleiche Rücksicht Anspruch machen können.

Die rein empirischen Forschungen aus früherer Zeit unterliegen einer solchen Mißachtung weniger, als die mit der Aufstellung theoretischer Ansichten verknüpften. Der Grund davon ist leicht einzusehen. Eine gelungene empirische Arbeit giebt über etwas vorher noch nicht Bekanntes

Allgemeine Betrachtungen.

Aufschluß, oder sie berichtigt einen Irrthum, oder sie bestätigt eine Wahrheit. In allen diesen Fällen liegt ihre Nützlichkeit offen da; noch lange nachher, wenn viele andere Arbeiten über denselben Gegenstand hinzugekommen sind, wird von ihr anerkannt, daß sie zu der empirischen Erkenntniß ihres Gegenstandes beigetragen hat.

Anders mit theoretischen Forschungen. Die empirische Kenntniß eines Gegenstandes ist eine historische Aufzählung der Resultate, welche die Arbeiten über ihn ergeben haben; eine theoretische Ansicht aber kann keine Zusammenfassung allmälig sich folgender Ideen sein, sondern sie soll aus sich heraus, in allen ihren Theilen gleichzeitig, die Thatsachen erklären. Deßhalb sehen wir gerade in theoretischen Fragen die früheren Leistungen so wenig beachtet; es ist für sie kein Platz in den neuen, außer, wo sie mit diesen übereinstimmen. Bei dem Voranschreiten der Wissenschaft, welches in berichtigten und somit veränderten theoretischen Ansichten sich ausspricht, kann dies aber immer nur verhältnißmäßig selten der Fall sein.

Und doch ist die heutige Methode des theoretischen Forschens von der frühern gar nicht so sehr verschieden, daß sie mit Mißachtung auf diese hinabzublicken habe. Gerade in Betreff der theoretischen Ansichten über Säuren, Alkalien und Salze können wir die Uebereinstimmung des Theoretisirens in früherer und in neuerer Zeit recht deutlich wahrnehmen.

Wenn man es unbedingt für wahr halten dürfte, daß es sehr für die Wahrscheinlichkeit einer Ansicht spricht, wenn sie sich unter den verschiedensten Umständen, in den widersprechendsten Meinungen immer wiederfindet, so wäre die Ansicht für wohl begründet zu halten, daß Analogie der Eigenschaften eine Analogie in der Zusammensetzung anzeigt. Daran halten jetzt noch die Chemiker fest, und ihre Vorgänger vor mehreren Jahrhunderten hatten schon dieselbe Ansicht. Man sieht es als crasse Irrthümer an, daß man in Allem, was ätzend und kaustisch wirkt, ein Kausticum, in allen alkalischen Substanzen ein Primitivalkali, in allen Salzen ein Ursalz, in allen Säuren ein acidum universale annahm, und man hatte sicher damals sehr Unrecht, alle analogen Körper nur als Varietäten Einer Substanz zu betrachten. Allein die geistige Richtung, welche die sauren Eigenschaften aller Säuren dem gemeinsamen Gehalte an einem sauren Principe zuschrieb, ist dieselbe, wie die, welche später den gemeinsamen Sauerstoffgehalt als die

Ursache davon gelten ließ, da man den letztern in mehreren Fällen ebenso wenig empirisch nachweisen konnte, wie man zu jener Zeit das acidum universale wirklich als Bestandtheil der Säuren darzuthun vermochte. Diese Ansicht war für den damaligen Zustand der empirischen Kenntnisse eine sehr genügende, indem sie gemeinsame Eigenschaften durch gemeinsamen Gehalt an Einem Bestandtheile erklärte, und es steht dahin, ob die Nachwelt auf sie mit viel geringerer Achtung zurückblicken wird, als auf einzelne spätere, wo entgegengesetzte Eigenschaften von gemeinsamem Gehalte an demselben Bestandtheile abgeleitet und durch ihn erklärt werden.

Allgemeine Betrachtungen.

Jene Richtung, gleichartige Eigenschaften aus einem Gehalte an demselben Bestandtheile zu erklären, diesen als die Ursache jener anzusehen, die Classification ähnlicher Substanzen auf Gleichartigkeit in der Zusammensetzung zu gründen, ist die in der chemischen Theorie seit Jahrhunderten herrschende und unverändert gebliebene. Anwendungen jener Richtung, nicht jene Richtung selbst, wurden umgestoßen oder angegriffen, wenn an die Stelle der Primitivsäure als säurenden Principes der Sauerstoff gestellt wurde, und an die Stelle dieses der Wasserstoff zu stellen gesucht wird. Hielt es gleich oft schwer, jene Richtung durch die Hindernisse, welche unerwartete empirische Entdeckungen aufthürmten, hindurch zu führen, so wurde es doch versucht, und darin, inwiefern sie ein Gelingen dieses Versuches einschließen, erkennt man noch jetzt den Maßstab der Stabilität der wichtigsten theoretischen Ansichten. Allerdings kamen Fälle vor, wo sich die Schwierigkeiten so zu häufen schienen, daß die ausgezeichnetsten Führer jener Richtung sie momentan aufgaben, und die Analogie in den Eigenschaften als unzusammenhängend mit der Analogie in der chemischen Constitution betrachteten, allein schnell wurde die alte Richtung doch wieder von Anderen eingeschlagen, bald auch wieder von jenen selbst betreten, wenn auch nicht gerade an der Stelle, wo sie sie für einen Augenblick verlassen hatten.

So stellt sich ein ziemliches Gleichbleiben in der Richtung heraus, welche die theoretische Forschung seit längerer Zeit verfolgt, und das jetzige Streben ist dem frühern verwandter und kann aus der Vergleichung mit ihm mehr Nutzen ziehen, als gewöhnlich zugegeben wird. In der Geschichte der in dem Vorhergehenden behandelten Gegenstände zeigt sich dies allerdings deutlicher, als bei mehreren anderen theoretischen Fragen;

Allgemeine Betrachtungen.

daß aber auch bei denen, die meist als solche hingestellt werden, wo die Auffassung und Behandlung am öftesten gewechselt habe, sich ein sehr lange anhaltendes Verfolgen eines und desselben Grundgedankens, der in den verschiedensten Formen ausgesprochen wird, zeigt, kann uns die Geschichte der Ansichten über die Verbrennung lehren, zu welcher wir jetzt übergehen wollen.

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung.

Es hat besondere Schwierigkeiten, zu entwickeln, wie sich unsere heutigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung ausgebildet haben, welche irrigeren Meinungen vorhergehen und durchgearbeitet werden mußten, ehe sich die heutige Lehre consolidiren konnte. In diesem Abschnitte der Geschichte der Chemie tritt stärker als in irgend einem andern hervor, daß die Ausbildung einer Lehre fast nie in Einer Richtung stattfindet, daß die Aufklärung über einen Gegenstand nie von nur Einer Seite herkommt. In einer Berichterstattung kann man zu Einer Zeit immer nur Eine Richtung beschreiben, nach welcher die Ausbildung einer Ansicht vor sich geht; man kann zu Einer Zeit nur von Einer Erhellung sprechen, welche einer Ansicht zu Theil wird. In Wirklichkeit aber bildet sich eine theoretische Lehre, wenn auch oft zunächst nur einseitig aufgestellt, allseitig aus; sie kommt dadurch nach allen Seiten mit Gegenständen in Berührung, und die Wahrnehmungen, die sich da ergeben, modificiren die erste Theorie. In Wirklichkeit erhält eine jede einzelne theoretische Ansicht Licht von jedem Theile der Wissenschaft, der selbst heller wird, wenn auch die Ansicht zuerst nur in einer einseitigen Beleuchtung hingestellt wurde. Wird aber auch eine Ansicht gegen das Licht, welches ein anderer später aufgeklärter Gegenstand auf sie wirft und welches sie oft ganz anders als früher erscheinen läßt, noch so sorgfältig zu decken gesucht, so dringt dieses zuletzt doch durch, läßt die Mängel der Ansicht erblicken und giebt zu der Aufstellung einer neuen, die von jeder Seite beleuchtet genüge, Anlaß. Da aber die Geschichtschreibung zu Einer Zeit immer nur angeben kann, wie von Einer Seite Helligkeit sich verbreitete, da sie nachher zurückgehen muß, um nachzuholen, welches Licht indeß von einer andern Seite ausgestrahlt worden ist, so sind Sprünge in der Darstellung, öfteres Abbrechen und Wiederanknüpfen des Fadens der Berichterstattung über dieselbe Richtung, nicht zu vermeiden.

Einleitung.

Ich muß diese Bemerkungen hier voranschicken, weil in diesem Abschnitte mehr, als in jedem andern, solche oft plötzliche Uebergänge von einem Gegenstande auf den andern nicht zu vermeiden sind. Die Lehre von der Verbrennung wird hauptsächlich an der Lehre von der Verkalkung der Metalle studirt; über diese kann nicht gesprochen werden, ohne die Constitution der Metalle mit in das Bereich der Betrachtung zu ziehen. Die Untersuchung dieses Gegenstandes steht wiederum in dem engsten Zusammenhange mit den Ansichten über die Definition der Metalle, ihre Eintheilung, Entstehung u. s. w. Die Betrachtung der Lehre von der Verbrennung und Verkalkung macht andererseits die Berücksichtigung der verschiedenartigen Vorstellungen über Feuermaterie und ihre Eigenschaften nothwendig; Alles, was die Luft bei der Verbrennung bewirkt, bleibt lange Zeit unbeachtet und wird dann plötzlich zu einem der wichtigsten Anhaltspunkte, an welchem sich unsere heutige Ansicht ausbildet. Alles, was in dieser Beziehung zur Erkenntniß der Verkalkung und Verbrennung und der Constitution der Metalle beitrug, ist hier zusammenzustellen, und wie hier oft unerwartet für Viele ein Gegenstand für diese Lehre Bedeutung gewann, der bisher vernachlässigt war, so müssen wir auch hier oft plötzlich die Berichterstattung über Eine Richtung abbrechen, und die Geschichte eines andern Gegenstandes von seinem Anfange an erst nachholen, ehe wir seinen Einfluß auf die erstere Richtung begreifen können. So wurden die Gewichtsverhältnisse bei der Verbrennung im Allgemeinen, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung namentlich, bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit nur wenig beachtet; das Licht, welches diese Erscheinungen auf die Verbrennungstheorie werfen, wurde lange gleichsam geflissentlich abgehalten, bis es endlich durchdrang und die Unzulänglichkeit der bisherigen Ansicht klar machte.

Bei einer solchen Menge von verschiedenartigen Gegenständen, die hier aufzunehmen sind, kann somit die Berichterstattung nicht einen ununterbrochenen, stetigen Fortgang nehmen, so sehr ich auch gestrebt habe, alles nicht Nothwendige hier wegzulassen, wie denn die Geschichte der Entdeckung des Sauerstoffs, der Zusammensetzung des Wassers u. a. besonderen Abschnitten vorbehalten bleibt, und wie denn natürlich die Ansichten über die Verbrennung hier vorzugsweise so mitgetheilt werden, insofern sie die Chemie berühren, weniger in ihrer allgemeinen physikalischen Auffassung. Jene Entdeckungen, wenn sie gleich auf die Verbren-

nungstheorie den wichtigsten Einfluß ausübten, lassen sich doch besser absondern, als alles Andere, was sonst in diesem Abschnitte Besprechung verlangt. Daß aber die Berichterstattung über einen und denselben Gegenstand hier oft nur nach längeren Unterbrechungen sich fortsetzt, ist unvermeidlich; es scheint mir deßhalb angemessen, am Ende des Abschnittes eine kurze Zusammenstellung für jede einzelne der wichtigeren Lehren zu geben, mit Verweisung auf die vorhergehende weitläufigere Darlegung.

Allmäliges Bekanntwerden der verschiedenen Metalle.

Was die Kenntnisse der älteren Völker über die Metalle betrifft, so herrscht darüber eine gewisse Unsicherheit, welche darin begründet ist, daß von ihren Schriftstellern metallische Substanzen ohne genauere Angabe ihrer Eigenschaften genannt werden. Man hat für die verschiedenen Worte, welche dafür von den hebräischen Schriftstellern z. B. gebraucht werden, in den Uebersetzungen Namen der bekannteren Metalle substituirt, allein ob diese Metalle selbst von jenen Schriftstellern gemeint waren, ist oft sehr zweifelhaft, um so mehr, da in verhältnißmäßig viel späterer Zeit, bei griechischen und römischen Schriftstellern, metallische Substanzen nicht allein mit einem Worte bezeichnet, sondern auch ihren Eigenschaften nach beschrieben sind, für welche wir deßungeachtet jetzt nicht bestimmt angeben können, was sie eigentlich waren. Wenn also in den Uebersetzungen der Bücher des alten Testamentes Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei erwähnt werden, so ist hieraus nicht mit Sicherheit zu entnehmen, daß die Israeliten diese sechs Metalle wirklich gekannt und unterschieden hatten; am wahrscheinlichsten ist dies für die vier ersteren, deren hebräische Namen zum Theil die hervorstechendsten Eigenschaften, die Farbe z. B., bezeichnen. Bei den Griechen und Römern finden wir außer den eben aufgezählten sechs Metallen noch das Quecksilber angeführt; dieselben Metalle waren den arabischen Chemikern vom 8. Jahrhundert und den abendländischen vom 13. Jahrhundert an bekannt. Die Zahl der metallischen Substanzen wuchs jetzt schnell; wir wollen hier eine kurze Uebersicht geben, weniger darüber, wann sich die ersten Spuren einer vereinzelten Kenntniß eines Metalls finden (was der speciellen Geschichte dieser Körper im IV. Theile zukommt), als darüber, wann

Allmäliges Bekanntwerden der verschiedenen Metalle.

die einzelnen Metalle wirklich in den Kreis der chemischen Betrachtungen gezogen wurden. Den obengenannten schon länger bekannten Metallen reiht sich im 15ten Jahrhundert das Antimon an, welches Basilius Valentinus zuerst darstellte; derselbe erwähnt des Wismuths und des Zinks, welche indeß beide erst im 16ten Jahrhundert, das erstere durch Agricola, das zweite durch Paracelsus, als eigenthümliche Metalle bekannter wurden. Der Schwede Brandt wies 1733 das Arsen und 1742 das Kobalt als eigenthümliche Metalle nach, und die Anerkennung des Platins als eines solchen wurde 1741 durch den Engländer Wood veranlaßt. Als ein eigenthümliches Metall unterschied Cronstedt 1751 das Nickel und Scheele 1774 das Mangan; die Brüder d'Elhujart stellten 1783 das Wolfram und Hjelm 1782 das Molybdän dar; Müller von Reichenstein 1782 und Klaproth 1798 entdeckten das Tellur, und der Letztere 1789 auch das Uran. Derselbe wies auch 1795 die Eigenthümlichkeit des Titans nach, welche der Engländer Gregor schon 1789 vermuthet hatte. Das Chrom entdeckte Vauquelin 1797, das Tantal Hatchett 1801 und Ekeberg 1802. Aus den Platinerzen schied Wollaston 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; das Iridium und das Osmium wurden 1803 von mehreren Chemikern gleichzeitig bemerkt, und ihre Eigenthümlichkeit hauptsächlich durch Smithson Tennant erwiesen. Die Metalle der Alkalien entdeckte H. Davy 1807, und die der alkalischen Erden 1808. Als ein eigenthümliches Metall wurde 1818 das Cadmium durch Hermann und Stromeyer nachgewiesen. Von den anderen Erden reducirte Berzelius 1823 das Silicium und 1824 das Zirkonium, Wöhler 1828 das Aluminium, Beryllium und Yttrium, Bussy 1829 das Magnesium; hinsichtlich der Entdeckung besonderer Metalle durch die Nachweisung eigenthümlicher Alkalien und Erden und ihre Reduction vergl. noch Seite 24, 53 und 60 dieses Theils.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Es hat auch nicht an vermeintlich eigenthümlichen Metallen gefehlt, welche der unvollkommene Zustand der Chemie oder die mangelhafte Untersuchung als solche hinstellen ließ, und die bald als Verbindungen anderer schon bekannter Stoffe erkannt wurden. So glaubte Monnet 1784 in dem Bleierz von Poullaouen ein neues Metall entdeckt zu haben, welches Saturnit genannt wurde; so hielten Meyer in Stettin 1780 und Bergman 1781 das bei der Auflösung des kaltbrüchigen Eisens zurückbleibende Phosphoreisen für ein eigenes Metall, welches der Erstere als Hydrosiderum

oder Wassereisen, der Letztere als Siderum bezeichnete. Hieher gehören auch die früheren unrichtigen Versuche über die Metalle der Alkalien und Erden (vergl. Seite 57 f.). Richter glaubte 1805, in Nickelerzen ein neues Metall gefunden zu haben, welches er Nickolan nannte; allein schon Trommsdorff vermuthete 1807, daß es nur unreines Nickel sei, und Gehlen, Hisinger und Murray zeigten 1808, daß es aus Nickel mit wenigem Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe. Der österreichische Professor v. Vest kündigte 1818 ein neues Metall an, das in einem Nickelerz von Schladming in Steyermark vorkomme und welches Sirium oder Vestium genannt wurde; Faraday und Stromeyer erwiesen es 1819 als ein Gemisch von Arsenik, Eisen und Nickel. Gleichfalls 1818 glaubte Lampadius in einem Kobalterz von Topschau in Ungarn ein neues Mineral zu finden, welches er Wodanium nannte und das nach Stromeyer's Untersuchung unreines Nickel war. Trommsdorff erhielt 1820 aus einer käuflichen Schwefelsäure einen Körper, den er für das Oxyd eines neuen, von ihm Erodonium genannten Metalls hielt, und das er nachher als eine mit Eisen und Kupfer verunreinigte Bittererde erkannte; und so ließe sich diese Liste von Irrthümern noch vollständiger geben (vergl. auch die vermeintlichen Entdeckungen neuer Alkalien, Seite 24, und Erden, Seite 53 f., dieses Theils), bis zu dem Donium, welches Richardson 1836 aus einem in der Nähe von Aberdeen vorkommenden Mineral als eigenthümliches Metall abgeschieden zu haben glaubte, dessen vermeintliches Oxyd aber mit Eisen verunreinigte Thonerde war.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Verlassen wir indeß diese irrthümlich für neu entdeckt gehaltenen Metalle, und wenden wir uns zu der genauern Betrachtung der Ansichten über diejenigen unter den oben aufgezählten Körpern, deren Eigenthümlichkeit sich bewährt hat. Diese Substanzen bezeichnen wir jetzt alle als metallische; lange Zeit hindurch wurden indeß nur einige derselben als wahre Metalle betrachtet, und die anderen, welche damals schon bekannt waren, in verschiedener Weise davon unterschieden. Wir haben hier einiges Nähere über die Benennung, Definirung und Eintheilung der Metalle anzugeben.

Benennung Metalle.

Die Benennung Metalle rührt, wie Plinius angiebt, aus dem Griechischen her, und erinnert daran, daß das Vorkommen eines Metalls nie vereinzelt ist, sondern daß die Gänge desselben hinter einander, *μετ᾽ ἄλλα*, gefunden werden. Ubicunque una inventa vena est, sagt er in Beziehung

auf das Vorkommen des Silbers, non procul invenitur alia. Hoc quidem et in omni fere materia (in jeder metallischen nämlich): unde metalla Graeci videntur dixisse.

Definition der Metalle.

Wir finden bei den Alten keine Angabe, welche Eigenschaften die Bedingungen abgeben, daß eine Substanz als eine metallische bezeichnet werden darf. Außer dem Metallglanz scheinen besonders Festigkeit und Dehnbarkeit als die nothwendigen Eigenschaften eines Metalls betrachtet worden zu sein; wenigstens scheint die Flüssigkeit allein dem entgegengestanden zu haben, das Quecksilber zu den Metallen zu zählen. Plinius ist nicht klar darüber, ob er das Quecksilber als ein Metall betrachtet; Isidorus Hispaliensis im 7. Jahrhundert thut es bestimmt nicht. Sieben Metalle kennt er, wovon eins (das Elektrum) nur eine Legirung ist, aber das Quecksilber zählt er nicht dazu. Septem sunt genera metallorum: aurum, argentum, aes, electrum, stannum, plumbum, et quod domat omnia, ferrum. Geber definirt in seiner Summa perfectionis magisterii: Metallum est corpus miscibile, fusibile, et sub malleo ex omni dimensione extendibile. Als Metalle zählt auch er nur Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei, nicht aber das Quecksilber auf.

Die von Geber angegebenen Kennzeichen der Metalle blieben lange die allein berücksichtigten. Lange Zeit wurde von den Meisten das Quecksilber nicht als Metall anerkannt (doch erklärte es schon Basilius Valentinus richtig für ein solches, vergl. unten über die Zusammensetzung der Metalle), ebenso wenig, wie einige andere metallische Substanzen, die man wegen mangelnder Dehnbarkeit nur anhangsweise den Metallen zurechnete und als Halbmetalle unterschied. Die seltsamen Ansichten, die man über diese Klasse von Körpern hatte, lernen wir bei der Betrachtung der Eintheilung der Metalle kennen.

Eintheilung der Metalle.

Schon die Alten hatten den Unterschied wahrgenommen, welchen die verschiedenen Metalle im Feuer zeigen; daß einige davon ihre Eigenschaften ungeändert fortbehalten, während andere sich in erdige Substanzen verwandeln. Aber erst die Araber gründeten hierauf eine Eintheilung der Metalle; bei Geber zuerst finden wir eine Unterscheidung der edeln von den unedlen. Die spätere Entdeckung von metallischen Substanzen, die mit keinem der bekannten unedlen übereinstimmen und auch keine Dehnbarbeit zeigen, leitete zur Aufstellung einer neuen Klasse von Metallen, der Halbmetalle oder Bastarde der Metalle, wie man sie zuerst bezeichnete, in welchen man, was

sie Metallisches an sich haben, auf Rechnung eines Gehaltes an einem unedlen Metalle, als dessen Bastard man sie bezeichnete, schrieb, den Mangel an Dehnbarkeit aber durch Beimischung nichtmetallischer Substanzen hervorgebracht glaubte. Basilius Valentinus stellte zuerst diese Ansicht auf, und fügte hinzu, solche Bastarde der Metalle geben bei der Veredlung nur so viel Gold, als eigentliches Metall in ihnen enthalten sei; in seinen Schlußreden sagt er z. B.: »Antimonium ist des Saturni (Bleies) Bastard; so schwer er nun Regulum hat, so schwer wird er auch Gold, wenn ihm die Tinctur zugeschlagen wird; Wismuth oder Markasit ist des Jovis (Zinns) Bastard, Vitriolum ist der Venus (Kupfers) Bastard.« Deutlich drückt sich hierüber Paracelsus in seinem Tractat vom Wasser aus: »Der Zink, welcher ein Metall ist, und doch keins, auch der Wismuth und ihres Gleichen, die da etlichen Theils geschmeidig sein, — — seind Basthart der Metallen, daß ist, etwas ihnen gleich.« Die Andeutung, welche Basilius Valentinus gegeben hatte, daß Alles, was einen metallischen Bestandtheil in sich enthalte, selbst der Vitriol, zu den Bastarden der Metalle zu rechnen sei, führte Boerhave viel weiter aus, indem er zu den Halbmetallen, wie man jenen Begriff seit dem Anfange des 18ten Jahrhunderts bezeichnete, die verschiedenartigsten Substanzen rechnete. Er definirt (1732) sie als Körper, quae vel metalla nota, et vera, in se continent, vel corpora adeo vicina metallis, ut fere pro iisdem haberi queant. Demgemäß rechnet er zu den Halbmetallen die Vitriole, den Zinnober, das Schwefelantimon und das daraus zu ziehende Metall, den Wismuth, das Zink, und endlich meint er: ad semimetalla referri queunt et omnia corpora fossilia, crystallina, saxea, terrea, quae vera metalla sibi permista offerunt, also auch noch alle Erze. Das Quecksilber rechnete Boerhave weder zu den wahren Metallen, noch zu den Halbmetallen; nachdem die Periode vorüber war, wo es als Bestandtheil der ersteren angesehen wurde, zählte man es meist zu den letzteren; so z. B. Brandt, welcher in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1735 eine Abhandlung von den Halbmetallen schrieb, worin er deren sechs (Quecksilber, Antimon, Wismuth, Kobalt, Arsenik und Zink) den sechs wahren Metallen gegenüberstellte. Der Mangel der Dehnbarkeit war ihm die einzige Ursache, das erstere hieher zu setzen; ebenso sprachen auf diesen Grund hin in den letzten Jahren der Phlogistontheorie bedeutende Chemiker dem Quecksilber den metallischen

Eintheilung der Metalle.

Eintheilung der Metalle.

Charakter ab; so Vogel*) in seinen Institutionibus Chemiae (1755) und selbst Buffon in seiner Histoire naturelle des minéraux (1785). Die später gemachte Entdeckung, daß die Flüssigkeit des Quecksilbers keine wesentliche Eigenschaft ist, sondern daß es durch strenge Kälte fest und dehnbar gemacht werden kann, ließ es erst den wahren Metallen zugerechnet werden.

Brandt erklärte sich übrigens bestimmt dagegen, daß man Vitriole, Zinnober, Erze, Erden und ähnliche Substanzen den Halbmetallen zuzähle, und wollte nur solche Körper darunter begriffen wissen, welche, mit Ausnahme der Feuerbeständigkeit und Geschmeidigkeit, alle Eigenschaften der wahren Metalle besitzen. Daß die Eintheilung der Metalle in ganze und Halbmetalle auf dieses Princip hin schwankend sei, weil die Uebergänge zwischen den beiden Abtheilungen zu allmälig sind, wurde indeß schon am Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt; die Anhänger des antiphlogistischen Systems sagten sich zuerst davon los, wie denn Fourcroy in seinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie ausführlicher ihre Unzulänglichkeit darthat.

Noch einer Eintheilung der Metalle müssen wir hier erwähnen, deren Bezeichnung bald in einem ganz andern Sinne gebraucht wurde, als anfänglich beabsichtigt war. Als man die Metalle aus den Alkalien und Erden zu untersuchen anfing, war man darüber nicht einig, ob diese Substanzen, bei aller Aehnlichkeit mit den wahren Metallen, doch mit ihnen in Eine Klasse zu setzen seien. Deßhalb schlugen Erman und Simon 1808 vor, sie als metallähnliche Körper Metalloide zu nennen. Berzelius brauchte indeß von 1811 an denselben Namen in einem andern Sinne zur Bezeichnung der nichtmetallischen Elemente, und obgleich später noch mehrere Chemiker mit jenem Worte den eigentlichen und ihm zuerst beigelegten Begriff verbanden, ist doch Berzelius' Unterscheidung die herrschende geworden.

Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Betrachten wir jetzt die verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung und in Verbindung damit über die Entstehung der Metalle.

*) Rudolph Augustin Vogel, geboren 1724, starb als Professor der Medicin in Göttingen 1774.

Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Bei den Alten findet sich keine Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle entwickelt; doch scheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieser Körper geglaubt habe. Plinius sagt: Ferri metalla ubique propemodum reperiuntur, quippe insula etiam Italiae Ilva gignente, und Servius, ein Grammatiker im Anfange des 5ten Jahrhunderts, welcher Virgil's Aeneide commentirte, citirt zu einem Vers, wo dieser Dichter von Elba als der insula inexhaustis chalybum generosa metallis spricht, eine angebliche Stelle aus Plinius, wie folgt: Dicit Plinius Secundus: quum in aliis regionibus effossis metallis terrae sint vacuae, apud Ilvam hoc esse mirum, sublata renascuntur, et rursus de iisdem locis effodiuntur.

Geber's Ansichten.

In den Schriften der arabischen Chemiker findet sich die erste Theorie über die Zusammensetzung der Metalle aufgestellt. In der Summa perfectionis magisterii bespricht Geber diesen Gegenstand ausführlich. Quecksilber mit Schwefel verbunden ist nach ihm die Materie der Metalle: Mercurius est materia metallorum cum sulphure; auch den Arsenik nennt er als einen dritten Bestandtheil, fügt aber hinzu, er sei dem Schwefel ganz ähnlich: Arsenicum est de subtili materia et simili cum sulphure, idcirco non oportet id aliter definiri quam sulphur; nur sei der Arsenik mehr weiß, der Schwefel mehr roth. Den Mercurius und den Schwefel definirt Geber folgendermaßen: Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; — — Mercurius est aqua viscosa in visceribus terrae substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum, unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum a humido aequaliter Manchmal spricht er von diesen Bestandtheilen der Körper als solchen, welche von den darstellbaren Substanzen gleichen Namens verschieden seien, manchmal aber auch, als ob der gewöhnliche Schwefel und das gewöhnliche Quecksilber gemeint seien, und er scheint die Anziehung des letztern zu den Metallen damit in Verbindung zu bringen, daß es in den Metallen selbst enthalten sei. — Diese enthalten nun die genannten Bestandtheile in verschiedenen Mengenverhältnissen, in verschiedener Reinheit und von verschiedener Farbe: Sol (das Gold) est creatus ex subtilissima substantia argenti vivi et clarissima fixura, et ex substantia pauca sulphuris mundi, et purae rubedinis, fixi clari, et a natura sua mutati, tingentis illam. — — Si fuerit, quod ceciderit

Geber's Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

sulphur mundum, fixum, album, clarum, super substantiam argenti vivi mundam, creatur Luna (Silber) pura. — — Si fuerit sulphur fixum terreum, argento vivo terreo mixtum, et haec ambo non purae albedinis sed lividae fuerint, cujus superantiae quantitas sit sulphuris fixi summa, fit ex his ferrum. — — Si fuerit sulphur immundum, fixum, grossum, secundum sui majorem partem: secundum vero sui minorem non fixum, lividum, rubeum: secundum vero totum non superans neque superatum: et ceciderit super argentum vivum grossum, ex eo aes (Kupfer) creari, necesse est. — — Innuimus, quod si sulphur fuerit in radice commixtionis fixione pauca, participans album, albedine non pura, non superans, sed superatum cum argento vivo secundum partem fixo albo non pure commixto, sequetur ex eo stannum. — — Restat de Saturno (Blei) descriptionem ponere, et dicimus quod non diversificatur a Jove (Zinn), nisi quia immundiorem habet substantiam. Dieses ist die Vorstellung, welche sich Geber von der Zusammensetzung der Metalle machte; Correction der Zusammensetzung oder Reinigung der Bestandtheile ist Metallverwandlung; der Beispiele, welche er hiefür anführt, habe ich bereits (Thl. I., Seite 55, und Thl. II., Seite 166) erwähnt. Die Eigenschaften der Metalle richten sich nach der Art der Bestandtheile; der Schwefel wird als Ursache der Verbrennlichkeit angegeben, wie ich weiter unten noch ausführlicher besprechen werde, auch ist er es meist, der die Farbe bedingt; je nach dem Grade des Fixirtseins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen befördernd oder hindernd.

Geber sagt von seinen theoretischen Ansichten, daß er sie gebe, wie sie seine Vorgänger erkannt haben. Ueber diese wissen wir nichts Genaueres, und es dürfte sehr gewagt sein, nach einer vereinzelten Angabe des Dioskorides — aus dessen Bericht über das Quecksilber (vergl. die specielle Geschichte dieses Metalls) die unvollkommene Erkenntniß desselben zu jener Zeit deutlich genug hervorgeht — darauf schließen zu wollen, daß unter den Griechen bereits Einige das Quecksilber für einen Bestandtheil der Metalle gehalten haben. Wenn Dioskorides sagt: "Ενιοι ἱστοροῦσι, καὶ καθ' ἑαυτὴν ἐν τοῖς μετάλλοις εὑρίσκεσθαι τὴν ὑδράργυρον (Einige sagen, das Quecksilber werde wesentlich in den Metallen gefunden), so zeigt dies mehr die Unwissenheit der damaligen Zeit in Betreff des Quecksilbers, als eine Theorie über die Zusammensetzung der Metalle an.

Geber's Nachfolger stimmen alle der von diesem ausgesprochenen Theorie bei. Albertus Magnus schreibt in seinem Werke de rebus metallicis dem Quecksilber sowohl als dem Schwefel einen Einfluß auf die Farbe der daraus entstehenden Verbindungen zu; er meint, das erstere bedinge eine weiße, der letztere eine gelbe oder rothe Färbung. Aus dem Aufeinanderwirken des Schwefels und Quecksilbers leitet er auch her, daß die Metalle allmälig noch in der Erde sich bilden. (Vergl. auch noch Thl. II., Seite 271.) — Roger Baco sagt in seinem Speculo alchemiae: Primo notandum est, quod principia mineralia in mineris sunt argentum vivum et sulphur. Ex istis procreantur omnia metalla. — — Sed accidentia diversa supervenientia transformant metalla. Nam secundum puritatem et impuritatem praedictorum duorum, scilicet argenti vivi et sulphuris, pura et impura (edle und unedle) metalla generantur, und nun wiederholt er Geber's oben mitgetheilte Annahmen über die Zusammensetzung der verschiedenen Metalle. — Ebenso Raymund Lull (vergl. Thl. II., Seite 272). — In dem 15ten Jahrhundert wird, wie wir schon früher bei der Geschichte der Lehre von den Elementen hervorhoben, neben Schwefel und Quecksilber auch das Salz als ein Bestandtheil der Metalle angenommen (vergl. am eben angeführten Ort). Von der Klarheit, mit welcher man sich damals eine Vorstellung über die Zusammensetzung und Entstehung dieser Körper machte, kann eine Stelle aus Basilius Valentinus' Triumphwagen des Antimonii am besten Zeugniß ablegen: »Du sollst mit Fleiß observiren, merken, verstehen und in deinen Gedanken wohl aufzeichnen, daß alle Mineralia sowohl als die Metalle gleichfalls und ebner Maaßen aus einem anfahenden Dinge sind geboren und generirt worden; dasselbe einige Ding ist nun nichts anderes denn ein rechter Schwaden, welcher aus dem Element Erden durch das Obergestirn ausgetrieben wird, als durch eine syderische Distillation der großen Welt, welche syderische warme Eingießung von oben in das untere durch ihre luftige feurige Eigenschaft operirt und wirket, daß eine Tugend und Kraft geistlicher unsichtbarer Weise eingepflanzt wird, welcher Rauch demnach sich im Erdreich resolvirt und gleich zu einem Wasser aufschleußt, aus welchem mineralischen Wasser ferner alle Metalle gewirket und gezeitiget werden zu ihrer Vollkommenheit; und wird ein solch Metall daraus, oder auch ein solch Mineral, darnach das meiste unter den tribus principiis die Herrschaft überkommen, darnach hat es viel Mercurium, Sulphur und

Albertus M. Ansichten.

R. Baco's Ansichten.

Basilius Valentinus' Ansichten.

Basilius Valentinus' Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Sal, oder wenig Mercurium, Sulphur und Sal, oder sind miscirt in einer ungleichen Abtheilung des Gewichts: daß also etliche Metalle dadurch fix werden, etliche aber unfix, das ist etliche beständig, etliche aber flüchtig und unbeständig.« In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Der Geist« (metallische Character?) »steckt im Mercurio, die Farbe such im Schwefel und die Coagulation (den festen Aggregatzustand) im Salze.« Basilius Valentinus hebt aber noch ausdrücklich hervor, daß diese angenommenen Bestandtheile der Metalle nicht mit den unter denselben Namen darstellbaren Substanzen identisch seien; in seinem letzten Testament, da wo er von des Metalles Samen (Entstehung) handelt, sagt er: »Alle, so von dem Saamen der Metalle geschrieben haben, sind darin einig, der männliche Saamen des Metalls sei der Schwefel, und der weibliche der Mercurius. Das will nun mit Verstand verstanden sein, und nicht der gemeine Sulphur und Mercurius dafür gehalten sein, denn es ist der sichtbare« (gemeine) »Mercurius selbst metallum, kann derohalben kein Saamen sein. — So auch ist der gemeine Sulphur des Metalls Speise, wie kann er denn ein Saamen sein?«

Die Ansichten der Chemiker des 16ten Jahrhunderts über die Zusammensetzung der Metalle stimmen mit den hier dargelegten überein (vergl. Paracelsus' Meinungen, Thl. II., Seite 272); in dem 17ten Jahrhundert wird die bisherige Lehre von Einigen theilweise angegriffen und von Anderen umgeformt. Boyle bestreitet, daß die Metalle so zusammengesetzt seien, wie es die Alchemisten angeben, und glaubt, der Gehalt an Schwefel und Salz in denselben sei durch nichts bewiesen; unsicher ist er aber, was den Gehalt der Metalle an Quecksilber angeht, und bringt in seiner Schrift Chemista scepticus mehrere Angaben bei, nach welchen verschiedene Alchemisten aus Metallen wahres Quecksilber gezogen haben wollten. Um das Ende des 17ten Jahrhunderts stellte sich überhaupt die Meinung der Chemiker so, daß sie den gemeinen Schwefel nicht als Bestandtheil der Metalle anerkannten, wohl aber das Quecksilber; das Letztere vertheidigte selbst Fr. Hoffmann, wenigstens in der ersten Zeit seiner Thätigkeit, und behauptete in seiner Dissertatio de cinnabari antimonii (1681), aus allen Metallen lasse sich Quecksilber ausziehen. Ebenso suchte Kunkel in seinen »chemischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von den principiis chymicis« (1677) zu zeigen, daß in den Metallen nichts enthalten sei, was mit Recht als Schwefel bezeichnet werden könne, und die Farbe eines Metalls hänge kei-

Boyle's Ansichten.

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

neswegs von dem Gehalt an diesem Stoffe ab, während seine »Nützliche Observationes oder Bemerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen u. s. w.« (1676) deutlich zeigen, wie fest er an dem Glauben eines Gehaltes an Quecksilber in allen Metallen hing, zu dessen Ausziehung aus Silber, Blei und Antimon er sich nur sechs Stunden Zeit ausbat. Auch Becher nahm in den Metallen einen mercurialischen Bestandtheil an (vergl. seine unten mitzutheilenden Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle); vorsichtiger war Stahl, welcher in seinem Specimen Becherianum (1702) geradezu erklärte, ihm sei, was man über diesen Bestandtheil geäußert habe, sehr dunkel, und es entbehre des experimentellen Beweises; so gewiß es sei, daß die Metalle aus erdigen und verbrennlichen Bestandtheilen bestehen, so ungewiß sei, ob etwas Mercurialisches in ihrer Mischung enthalten sei. Profecto, sagt er, si quis exsurgat, qui nobis pari evidentia, facilitate et simplicitate praxin principii istius (des mercurialischen), seu potius enchireseos mercurificandi, detegat atque proferat, quemadmodum ego de sulphureo (dem verbrennlichen) principio praestitisse mihi videor: illi merito gratias habitum iri confido, imo de peritis et harum rerum intelligentibus, audacter spondeo ac promitto.

Solche Beweise wurden indeß damals für die Existenz eines mercurialischen Princips in den Metallen nicht geführt.

Es scheint, daß mehrere Chemiker jener Zeit einen Grund dafür, daß Quecksilber als ein Bestandtheil der Metalle anzunehmen sei, dann zu haben glaubten, wenn sie aus der Auflösung der letzteren mit Salzsäure einen Niederschlag, der dem aus Quecksilbersolution mehr oder weniger ähnlich war, erhalten konnten. Erzählungen von Mercurificirungen von Metallen, und Aussprüche, welche den Glauben an einen mercurialischen Bestandtheil derselben deutlich ausweisen, liegen indeß aus jener Zeit zahlreich vor. So beschrieb Wedel in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1682 die Beobachtung, daß er in seinem fünfzehn Jahre lang gebrauchten bleiernen Dintenfaß Quecksilber gefunden habe, und er schrieb die Entstehung desselben unbedenklich dem zu, daß es die Dinte aus dem Blei ausgezogen habe. So meinte Boerhave, ob er gleich die Angaben über Ausziehung des Quecksilbers aus Metallen gründlich widerlegt hatte (vergl. Thl. I., S. 200), doch in seinen Elementis chemiae (1732): maxime antiqua, semperque invalescens magis, est opinio, qua argentum vivum caeterorum habetur omnium metallorum praecipua materies. So erzählte der französische

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

Chemiker Grosse in den Memoiren der Pariser Akademie für 1733, daß er aus Blei Quecksilber erhalten habe, wenn er Salpetersäure mit Blei vollkommen gesättigt habe; es schlage sich hierbei ein schwarzgraues Pulver nieder, welches das aus dem Blei abgeschiedene Quecksilber enthalte; und für so sicher gab er seine Beobachtung aus, daß es einer besondern Experimentaluntersuchung bedurfte, um seine Angabe zu widerlegen. So wollte selbst noch Pott 1752 aus Grünspan durch Destillation mit kohlensaurem Ammoniak, Salmiak und Vitriolöl metallisches Quecksilber dargestellt haben, welches in dem Kupfer als Bestandtheil enthalten gewesen sei. (Vergl. noch bei Quecksilber im IV. Theile.)

Ich habe hier, der Zeit nach etwas vorgreifend, die Angaben der Chemiker über den Gehalt der Metalle an Quecksilber vollständiger zusammengestellt, weil wir nun die Ansichten über die Zusammensetzung dieser Substanzen in einer andern Richtung betrachten wollen, die zu der gleichzeitigen Berücksichtigung mehrerer anderen theoretischen Lehren führt. Wir wollen nämlich jetzt vorzugsweise die Vorstellungen über denjenigen Bestandtheil der Metalle, welcher ihre Verbrennlichkeit bewirkt und von dem ihre Verkalkbarkeit abhängt, untersuchen; hierzu ist es nöthig, auf einige Angaben über Verbrennung und Verkalkung aus früherer Zeit zurückzugehen.

Vorstellungen über die Verbrennung und Verkalkung. — Ansichten der Alten.

Die Meinung der Alten, daß das Feuer ein Element der Körper sei (vergl. den Abschnitt über die Elemente im II. Theile, S. 267 ff.), scheint anzudeuten, daß sie das Feuer als etwas Materielles, die Verbrennung als eine einfache Abscheidung der in einem Körper enthaltenen Feuermaterie betrachteten, und die größere oder geringere Verbrennlichkeit einer Substanz als auf einem verschiedenen Gehalt an Feuermaterie beruhend.

Annahme eines besondern Princips der Verbrennlichkeit.

Der große Gehalt an dieser ist nach Plinius die Ursache der leichten Entzündlichkeit des Schwefels: neque alia res (sulphure) facilius accenditur, quo apparet, ignium vim magnam ei inesse. Diese Ansicht zieht sich bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts und länger hin, daß die Verbrennlichkeit von dem Gehalt an einem bestimmten Bestandtheile bedingt sei; bei den Arabern und bei den Abendländern bis zu 1700 ungefähr wird dieser Bestandtheil figürlich durch den Namen solcher Substanzen bezeichnet, welche besonders verbrennlich sind; bald als fettiger Be-

Annahme eines besondern Princips der Verbrennlichkeit.

standtheil, bald als Schwefel. Was den Gebrauch des letztern Wortes betrifft, so ist wohl zu merken, daß, wo die Schriftsteller der frühern Zeit vom Schwefel in Bezug auf die Verbrennung reden, dies bald so geschieht, daß sie den darstellbaren meinen, und dann nennen sie gewöhnlich den auch in diesem enthaltenen, seine Verbrennlichkeit bedingenden, Bestandtheil unter einem andern Namen, bald nennen sie diesen letztern Bestandtheil selbst ohne weiteres Schwefel, wenn von anderen verbrennlichen Körpern, z. B. von Metallen, die Rede ist.

Wenngleich bei den Arabern und bei den Abendländern der Bestandtheil, welcher in den verbrennlichen Körpern enthalten sein und sich bei ihrer Verbrennung abscheiden soll, nicht mehr geradezu als Feuer bezeichnet wird, so bleibt doch die Ansicht, daß dieser Bestandtheil wahres Feuer und sein Freiwerden aus der Mischung, die sich als verbrennlicher Körper erweist, die Verbrennung sei, sehr lange die von vielen Chemikern angenommene. Wir werden weiter unten die verschiedenen Meinungen kennen lernen, welche man sich darüber machte, ob das Feuer als ein materieller Bestandtheil der brennbaren Körper zu betrachten sei, und inwiefern sich die Entwicklung von Licht und Wärme als eine Ausscheidung dieses Bestandtheils betrachten lasse. — Gehen wir zunächst dazu über, was von Seiten der Chemiker für den Nachweis, ein solcher Bestandtheil, der die Bedingung der Verbrennlichkeit sei, existire in den verbrennlichen Körpern, geschehen ist.

Erkenntniß der Analogie zwischen Verbrennung und Verkalkung.

An der Untersuchung der Metalle und der Verkalkung derselben bilden sich die Ansichten über die Verbrennung besonders aus. Mit einer wahren Verbrennung wurde diese Veränderung der Metalle schon früher verglichen. Bei Dioskorides und bei Plinius werden die Rückstände von der Einwirkung des Feuers auf Metalle mit demselben Namen bezeichnet, wie die Rückstände der Verbrennung von Holz und ähnlichen Stoffen, als *σποδοί*, cineres, Asche; und so werden auch noch bei den abendländischen Alchemisten, bis zu Libavius um 1600, die Metalloxyde cineres genannt; *κεκαυμένος χαλκός*, verbranntes Kupfer, wird das Kupferoxyd bei Dioskorides genannt, plumbum ustum und cinis plumbi usti bei Plinius das Bleioxyd. Aehnlich, wie die Alten die Entstehung der Metalloxyde mit der Verbrennung von Holz u. a. verglichen, verglichen sie die Araber, wie es scheint, und sicher die Abendländer, mit der Darstellung des gebrannten Kalks. Calces werden die Metalloxyde in

den lateinischen Uebersetzungen Geber's genannt, ohne daß wir jedoch wissen, ob auch in dem arabischen Originale ein ganz entsprechendes Wort gebraucht ist, und bei den abendländischen Chemikern ist seit dem 13. Jahrhunderte diese Bezeichnung die allgemein gebräuchliche.

Auf was beruht nun der Uebergang eines Metalls in Kalk? Diese Frage beantworten die Naturforscher während zweitausend Jahren: darauf, daß das Metall etwas verliert, indem es in Kalk sich verwandelt.

Theoretische Vorstellungen über die Verkalkung.

Schon Plato spricht sich um 400 vor Chr. dahin aus, daß sich der Rost bilde, indem sich Erdiges aus dem Eisen absondere; er schon scheint die Verkalkung als auf einer Zerlegung des Metalls beruhend betrachtet zu haben. — Bestimmter giebt Geber in seiner Summa perfectionis magisterii an, daß die Calcination auf einer Trennung eines feuchten Bestandtheils und namentlich des schwefligen Princips beruhe. Er sagt hier: Calcinatio est per ignem pulverisatio, ex privatione humiditatis partes consolidantis. — — Una intentio, quare metalla calcinantur, est, ut sulphureitas adustiva deleatur. Per ignem enim comburitur omnis res, in qua est sulphureitas adustiva. In Bezug auf die Oxydation des Quecksilbers, welches nicht zu den Metallen gerechnet wurde, bedient sich Geber nicht des Ausdruckes Calcination, sondern er spricht von der Coagulation des Quecksilbers; diese beruht nach ihm gleichfalls darauf, daß sich etwas aus dem Quecksilber abscheidet, und zwar auch wieder Feuchtigkeit; deshalb muß jener Körper in einem offenen Kolben längerer Hitze ausgesetzt werden, wenn er coagulirt werden soll. Coagulatio est rei liquorosae ad solidam substantiam, per humidi privationem, reductio. — — Habet argentum vivum humiditatem sibi multum unitam, quam ab illo separari non est possibile, nisi per ignis cautam violentiam. — — Coagulatur ex diuturna retentione in igne, cum vase vitreo, cujus collum sit multae longitudinis et in ventre figuram ampullae habeat, cum continua colli ejus apertione, ut postea possit humiditas ejus evanescere. — Ebenso suchte Albertus Magnus den Grund der theilweisen Verkalkung des Messings bei der Bereitung desselben darin, daß sich etwas davon verflüchtige, und eine Decke von geschmolzenem Glase auf dem Metalle wirkt seiner Meinung nach die Verkalkung abhaltend, nicht weil sie den Zutritt eines Stoffes abwehrt, sondern weil sie die Verflüchtigung hindert. In seiner Schrift de rebus metallicis sagt er: Ligatur (das Messing wird bei dem Schmelzen im metallischen

Geber's Ansichten.

Albertus Magnus' Ansichten.

Zustande erhalten) per oleum vitri; tolluntur enim fragmenta vitri, et convertuntur in pulverem, et spargitur (pulvis) in testam super aes, postquam immissa est calaminaris (der Galmei); et tunc vitrum projectum enatat super aes, et non sinit evaporare lapidem et lapidis virtutem, sed reflectit vaporem lapidis in aes, et sic diu et fortiter purgatur aes. —

Theoretische Vorstellungen über die Verkalkung.

So auch betrachtete Paracelsus den Vorgang der Verkalkung, daß er auf einem Weggehen der schwefligen Theile beruhe, und da er das schweflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeständige in ihnen (das Salz) mit dem Körper vergleicht, so nannte er auch die Kalke die Leichname der Metalle, todte Metalle. Von diesem Gleichnisse kommt der Ausdruck Wiederlebendigmachen (revivifier bei den Franzosen noch zu Lemery's Zeit und später) für das Reduciren eines Metallkalkes *). Unter demselben Bilde suchte Cardanus **) den Unterschied zwischen Metall und Kalk zu erläutern. — Agricola drückt sich weniger in Bildern aus, und meint ganz nüchtern (an Geber's Ansicht erinnernd), daß die Calcination der Metalle auf der Verjagung der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit beruhe. In seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum sagt er: Causam indagare convenit, ob quam reliqua metalla omnia, auro excepto, comburantur, atque unum altero citius. Aurum quidem terram habet minimam atque purissimam, et optime commistam cum aqua. Unde fit, ut illius terra arceat et contineat humorem, ne eum exspiret; contra humor tueatur et defendat terram, ne accendatur. Ideo non comburitur, et quaecunque ad alia metalla adjecta comburunt ea, purgant aurum. Reliquis autem metallis quia terra est multa et minus pura, minusque bona temperatio, idcirco ipsa ignis violentia intereunt. Nam cum terra flammis accensa fuerit, humorem exhalant. Humor enim non potest ab igni defen-

Paracelsus' Ansichten.

Cardanus' Ansichten.

Agricola's Ansichten.

*) Das Wort Reduciren für Metallisiren ist seit Paracelsus in häufigerem Gebrauche; dieser stellt es manchmal noch, zur Erläuterung, mit Revivificiren zusammen.

**) Hieronymus Cardanus, geboren 1501 zu Parma, gestorben 1576, Polyhistor, machte sich hauptsächlich als Arzt und als Mathematiker bekannt; als letzterer hat er wesentliche Verdienste für die Ausbildung der Wissenschaft. Seine Ansichten, so weit sie auf Physik und Chemie Bezug haben, entwickelte er besonders in seinen Werken: de rerum subtilitate und de rerum varietate.

dere terram, ut non incendatur, nec incensam restinguere, ut non cremetur; neque contra terra continere humorem, ut eum non exspirent. — Ebenso schreibt Libavius in seiner Alchymia gleichfalls die Verkalkung auf Rechnung eines Verlustes des Metalls an Feuchtigkeit: Metalla, praesertim imperfecta, calcinantur reverberanturque fortiter, donec fusionem vitrariam accipiant, humiditate nimirum tenaci ut plurimum absumpta.

Libavius' Ansichten.

An dem Ende des 16. und in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts ist die allgemeine Meinung die, daß der in dem Metall enthaltene Schwefel bei der Verkalkung durch das Feuer ausgetrieben werde. Der Gehalt an Schwefel wird als die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle betrachtet. Man fragte sich aber auch, welches denn die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels sei, und damit rückte man der Annahme eines nicht darstellbaren, in allen verbrennlichen Körpern enthaltenen und ihre Verbrennlichkeit bedingenden Princips viel näher.

Ansichten über die Zusammensetzung des Schwefels.

Daß schon die Alten sich den Schwefel als etwas Zusammengesetztes, viel Feuer Enthaltendes, dachten, geht aus der Seite 102 angeführten Stelle des Plinius hervor. Geber zuerst — wenn man anders sich auf die lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften verlassen kann — spricht aus, daß in dem Schwefel und seines Gleichen ein verbrennlicher, fettiger Bestandtheil sei. In seiner Summa perfectionis magisterii liest man: Sulphur et suum compar pinguedo sunt terrae; cujus experientia manifestam probationem elicias per illius inflammationem. Non enim inflammatur, nisi quod oleaginosum est, id est pingue. Sulphur itaque et suum compar causam corruptionis (per ignem) habent, scilicet inflammabilem substantiam et terream foetulentiam. Also alles Verbrennliche habe einen fettigen Grundstoff der Verbrennlichkeit. Diese Anschauungsweise kommt indeß lange Zeit viel weniger vor, als die, wonach der Schwefel selbst als Princip der Verbrennlichkeit betrachtet wird. Erst um die Mitte des 17. Jahrhunderts bezeichnen wieder einige Chemiker den Grundstoff der Verbrennlichkeit als Oel oder Fett; erst zu dieser Zeit äußern sich auch mehrere Chemiker wieder einmal über die Zusammensetzung des gemeinen Schwefels, während viele andere diesen Körper noch immer als mit dem elementaren Schwefel sehr nahe übereinkommend betrachteten. Sylvius de le Boë hielt es um 1670 für eine ausgemachte Sache, der Schwefel bestehe aus Säure und Fett; er sagt in

Sylvius de le Boë's Ansicht.

seinem Werke Praxeos medicae idea nova: Sulphur omne oleo imprimis constare et acido spiritu, tam notum est Chymicis, ut ulteriori declaratione non videatur indigere. Den verbrennlichen Bestandtheil des Schwefels bezeichnet er also hier als Oel, als den andern Bestandtheil betrachtet er das, was nach dem Abgange des Oels bei der Verbrennung zurückbleibt, die Säure; der ölige Bestandtheil wird nach ihm bei der Verbrennung abgeschieden. Sylvius faßt, wie Geber, unter der Bezeichnung Oel alles in den Körpern Enthaltene zusammen, was verbrennlich ist; schon 1659 sprach er in seiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo aus: Duplex observatur mistorum vinculum, primarium quidem et potentius, sal (das Feuerbeständige), secundarium vero et imbecillius, oleum (das Verbrennliche); illius vim frangit aqua, hujus immutat et destruit ignis. Das Feuer betrachtete er als nur dann auf die Sinne wirkend, wenn es (bei der Verbrennung) mit dem Träger der Verbrennlichkeit, dem oleum oder pabulum ignis, vereinigt ist; in dem erst genannten Werke sagt er: Ignis, quantum ego saltem potui hactenus observare, nullum producit in nostro sensu calorem, nisi quando in oleo, quod ejus pabulum vulgo dicitur (quo jure, jam non inquiram), existit et subsistit. —

Sylvius de le Boe's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

Boyle gelang es, aus Schwefelsäure durch Destillation mit Terpenthinöl Schwefel darzustellen; doch ließ er es unentschieden, ob der Schwefel durch die Verbindung der Säure mit verbrennlichem Stoffe entstanden sei, oder ob er schon als Bestandtheil in der Säure existirt habe. Er äußert sich darüber in seinem Chemista scepticus (1661): Cum olei vitrioli et olei terebinthini mixturam in parva retorta vitrea distillassem, obtinebam notabilem certae alicujus substantiae quantitatem, quae, circa retortae collum haerens, seipsam sulphur prodebat, non modo forti admodum odore sulphureo, similique colore, sed et eo, quod, carbonibus imposita, protenus accendebatur, et communis sulphuris ad instar urebat. — — Ab hoc experimento deducere possim vel harum propositionum alteram, vel utramque; verum sulphur posse confici ex duarum ejusmodi substantiarum, quas Chymici pro elementaribus habent, quarumque neutra seorsim tale corpus in se continebat, conjunctione; vel, oleum vitrioli, licet destillatus sit liquor, parsque habeatur salini principii et concreti illius, quod eum suppeditat, posse tamen corpus esse adeo compositum, ut, praeter salinam ejus

Boyle's Ansicht.

Kunkel's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

partem, sulphur contineat vulgari sulphuri simile. — Bestimmt nimmt aber in dem Schwefel einen öligen Bestandtheil als Ursache seiner Verbrennlichkeit Kunkel an, welcher in seinen „chymischen Anmerkungen, darinnen gehandelt wird von den Principiis chymicis“ (1677) sich äußert: „Da ich vom Sulphure communi geschrieben, habe ich ihn für kein Principium (einfachen Körper) gehalten, aber doch statuirt, er bestände in einer Fettigkeit der Erden, welche ein Oleum combustibile sei, und habe sein Brennen daher bewiesen.“

Annahme desselben Princips in allen verbrennlichen Körpern und den Metallen. — Phlogistontheorie.

So bildete sich die Ansicht aus, in dem Schwefel sei ein fettiger Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit; daneben bestand noch die Meinung, ein Gehalt an Schwefel selbst sei die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle. Diese griff Kunkel in dem ebengenannten Werke mit Nachdruck an, und suchte den Satz zu widerlegen, welchen um 1670 die meisten Chemiker für wahr hielten: ubi ignis et calor, ibi sulphur. (Wie schon Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen behauptet hatte: „was da brennt, ist sulphur“, sagte auch noch N. Lemery 1675 in seinem Cours de chymie ganz bestimmt: le soulfre est le seul principe, qui s'enflâme.) Vorzüglich aber waren es Becher und nach ihm Stahl, die es zur Anerkennung zu bringen wußten, daß keineswegs in den Metallen gemeiner Schwefel der die Verbrennlichkeit bedingende Bestandtheil sei, und welche dagegen zu beweisen suchten, ein und dasselbe, für sich nicht darstellbare, Princip sei in dem Schwefel, den Metallen und allen verbrennlichen Körpern enthalten, und seine Absonderung gehe in der Verbrennung vor sich.

Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

In seiner Physica subterranea (1669) stellt Becher in Bezug auf die Verbrennung folgende Grundsätze auf. Die Verbrennung ist eine Zerstörung, eine Auflösung des verbrennlichen Körpers in seine Bestandtheile; das drückt er so aus: Manifeste liquet, nihil posse ardere, quod non summe raribile (zertheilbar) sit, et omne, quod ardet, rarescere (sich zertheile) et in atomos resolvi. Ein einfacher Körper, der keiner Zerlegung fähig ist, kann somit nicht brennen. Quodcunque non potest rarefieri, id etiam non potest flagrare. Die Feuererscheinung beruht auf der bei dieser Auflösung statthabenden Zertheilung und Verdünnung des verbrennlichen Körpers: concludimus, causam ignificationis seu incensionis omne id esse, quod rarefacit summeque attenuat. Jeder Körper, welcher

verbrennlich ist, muß aber in sich eine Ursache der Verbrennlichkeit haben; ignem sustinens corpus, animam quoque ignis patientem habebit. Diese Ursache sucht er in dem Gehalte an einem bestimmten Principe, welches er als fettige Erde, terra pinguis, bezeichnet; sie ist aber nicht gemeiner Schwefel, sondern nur ein Bestandtheil auch von diesem: a sulphure in eo differt (terra pinguis), quod hoc mixtum et decompositum sit, constans ex sale acido, et nostra hac secunda (pingui) terra. Diese Erde muß auch in den mineralischen Substanzen enthalten sein, wofern diese brennbar sind: cum in omnibus animalibus et vegetabilibus pinguetudinem inveniamus, quam Neoterici nostri oleum vocant: quis dubitet, et eam fossilibus inesse, cum aliqua ardere, flagrare, in cineres redigi, ipsa etiam metalla in flammas redigi et comburi posse constet. Die Verkalkung der Metalle beruht auf dem Austreiben dieser terra pinguis durch Feuer: Ignis omnia dissolvit et disunit, quae ex heterogeneis partibus constant. — — In metallis pars volatilior ab igne expellitur; der Gebrauch von Flüssen beruht nach Becher darauf, daß dann die schwefligen Theile verhindert werden, wegzugehen; ganz so, wie es sich schon Albertus Magnus (Seite 104 f.) vorgestellt hatte. Neben der terra pinguis, deren Annahme die verbesserte Hypothese vom Schwefel der Früheren ist, betrachtete Becher noch eine terra lapidea und eine terra mercurialis, den früheren Begriffen von Salz und Quecksilber entsprechend, als Bestandtheile der Metalle (vergl. Theil II., Seite 277), und wie Paracelsus (Seite 105 in diesem Theile) verglich auch Becher die eine von diesen mit dem Leibe, die andere mit der Seele; nur lebendige (reguliniſche) Metalle können sich verkalken und sind brennbar; sequitur, priorem terram (lapideam) ut corpus, hanc vero posteriorem (pinguem) ut animam se habere, et proinde talis constitutionis esse debere, ut priori associari queat, nempe ignem sustinere.

Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

Nach Becher bestehen alle Metalle aus den genannten drei Erden, für welche er manchmal noch geradezu die Bezeichnungen der Früheren braucht; seine Angaben darüber erinnern sehr an Geber's oben (S. 97 f.) mitgetheilte Ansichten. Becher urtheilt z. B. über die Zusammensetzung des Eisens: ejus mixtum essentialiter intrant multae partes terrae rubrae stipticae, unctuosum in ferro quidem fortis est, sed pauca quantitate, nec humidi metallici sufficiens quantitas; oder kurz: Ferrum constat ex multo sale, paulo sulphure et pauciori mercurio. Ebenso sind die Unter=

Becher's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

Becher's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

schiede in der Zusammensetzung der anderen Metalle: Cuprum terram habet dilutiorem, magis rubram; — — aurum terram habet rubram fixissimam et purissimam, unitam substantiae mercuriali purissimae, mediante sulphure penetrante; — — argentum componitur ex multa terra alba (sale), pauco unctuoso (sulphure) et pauciori humido (mercurio); — — stannum multum terrae calcis habet, paucissimum mercurii, sulphur impurum et imperfectum; — — plumbum magnam mercurii quantitatem, modicum sulphuris, paucissimum terrae seu salis habet. —

Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Auf diese Ansichten gestützt, spricht sich auch Becher dafür aus, daß die Metalle in der Erde sich noch stets erzeugen, und im I. Supplement zu seiner Physica subterranea handelt er hierüber weitläufig. Er sagt hier, er wisse wohl, daß Einige behaupten, die Metalle seien von Anfang der Welt an, und eine Zusammensetzung und fortwährende Bildung derselben sei nicht anzunehmen; auch der heilige Augustin sei dieser Meinung. Aber diese irren sämmtlich; denn alle Körper unter dem Monde (omne corpus sublunare) seien gemischt, und was gemischt sei, müsse durch Zusammentreten seiner Bestandtheile sich fortwährend bilden können; also auch die Metalle. Auch werde diese Schlußfolgerung durch die Erfahrung gerechtfertigt; schon Plinius sage (vergl. S. 97), in Elba gigni ferri metallum, und Strabo berichte noch viel bestimmter, dort wachse das herausgeförderte Eisen wieder nach. Ebenso erzähle Albertus Magnus, in Sclavonien decke man die armen Gänge dreißig Jahre lang zu, damit die Metalle darin reifer und besser werden. Auch schreibe Agricola von dem Eisen, welches man aus Wiesen grabe (Rasen-Eisenstein), es brauche 10 Jahre zu seiner Reifwerdung und Zeitigung. (Diese Ansicht über die allmälige Entstehung der Metalle war zu Becher's Zeit ziemlich allgemein; selbst Boyle konnte sich darüber nicht hinaussetzen, und Tachenius führt in der antiquissimae Hippocraticae medicinae clavis gleichfalls die Eisenwerke zu Elba als Beweis dafür an.)

Becher gab seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Erklärungen über die Ursache ihrer Verbrennlichkeit mehr in allgemeinen Umrissen, als daß er sie in den Specialitäten aller einzelnen Processe durchgeführt hätte. Oefters spricht er den Wunsch aus, es möge ihm ein Nachfolger werden, welcher seine Theorie vervollkommne; und um hierzu

Anlaß zu geben, stellte er manche Behauptung bestimmt auf, welche er vielleicht noch zurückgehalten und mit directeren Beweisen zu unterstützen gesucht hätte, wenn ihm ein ruhigeres Leben und eine ungestörtere Beschäftigung mit der Wissenschaft vergönnt gewesen wäre. Clare heic loci scribo, sagt er einmal bei einer solchen Gelegenheit in der Physica subterranea, quoniam ab improbis Sophistis et Philosophicidis persecundus, vix per horam vitae tutus sum, optaremque, ut aliqui ea ad finem perducerent, quorum ego heic loci posui fundamentum. Sein Wunsch ging in Erfüllung, indem Stahl die von Becher geäußerten theoretischen Ansichten weiter fortbildete. Gleich bei seinem ersten literarischen Auftreten zeigt sich Stahl als Anhänger der Becher'schen Lehre; seine Zymotechnia fundamentalis, seu fermentationis theoria generalis, qua nobilissimae hujus artis causae et effectus eruuntur, simulque experimentum novum sulphur rerum arte producendi et alia utilia experimenta atque observata inseruntur, welche 1697 erschien, enthält schon seine Zustimmung zu Becher's Ansicht, daß der Schwefel denselben verbrennlichen Stoff (Becher's terra pinguis) enthalte, wie die Metalle, und daß die Schwefelsäure der andere Bestandtheil des Schwefels sei, gerade wie der Metallkalk der andere Bestandtheil eines Metalls. Das angekündigte experimentum novum sollte hierfür den Beweis liefern, indem nach ihm eine Reduction der Schwefelsäure zu Schwefel auf demselben Wege bewerkstelligt wird, auf welchem die der Metalle vor sich geht; durch Erhitzung mit Kohle. Zu diesem Ende wurde die Schwefelsäure erst an Alkali gebunden, dann mit Kohle erhitzt, wo sich jetzt neu gebildeter Schwefel aus der Schwefelleber durch Säuren ausscheiden lasse. Seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Verbrennung entwickelte Stahl 1702 weitläufiger, wo er Becher's Physica subterranea neu herausgab; er beklagt hier, daß dies Werk so wenig Anerkennung gefunden habe, und sucht ihm diese besonders durch sein beigefügtes Specimen Becherianum zu erwirken. Stahl sagt in dem letztern nochmals bestimmt, daß die verkalkbaren Metalle aus einer besondern brennbaren Substanz und Metallkalk zusammengesetzt sind: Ignobilia metalla continent substantiam inflammabilem, quae nudo igne aperto in auras abiens, metallum in cinerem fatiscens relinquit. Reduction der Metallkalke ist Vereinigung mit dieser brennbaren Substanz: Metallis ita combustis non licet in metallicam suam faciem reverti per quodcunque aliud experimentum vel additamentum, nisi quod materiam

Stahl's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

talem inflammabilem illis iterum communicare atque insinuare possit.

Einführung des Begriffs des Phlogiston durch Stahl.

Jene brennbare Substanz, welche man bisher bald als sulphur oder sulphureitas, bald als oleum oder pinguetudo oder terra pinguis unterschieden hatte, und welche nach Stahl nicht Feuer selbst, sondern nur die Bedingung der Entstehung des Feuers ist, nannte er Phlogiston: Ad substantiam ipsam mixti, ut ingrediens, ut materiale principium et pars totius compositi constitutiva, concurrit materia et principium ignis, non ipse ignis. Ego Phlogiston appellare coepi, nempe primum ignescibile et inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium; nempe si in mixto aliquo cum aliis principiis concurrat. An einer andern Stelle definirt er das Phlogiston als materiale et corporeum principium, quod solo citatissimo motu ignis fiat Es ist die Substanz, durch deren Abscheidung die Metalle zu Kalken werden; solo urendi actu, in libero aëre, substantia haec e mineralibus et pluribus metallis ita absumitur, ut tota prior compages in cineris speciem dilibatur; id quod manifestum est in plumbo, stanno, cupro, ferro etc., quae singula, levi ustione continuata, ita in cineres abeunt, dum portio haec, de qua nobis hucusque sermo est, igneo motu in auras exhalat. Als Phlogiston bezeichnet also Stahl das Princip des Brennbarseins, nicht ganz dem Begriffe des griechischen Wortes entsprechend, welches Verbranntes bezeichnet und nicht Brennbares, was die Chemiker jener Zeit darunter verstanden. Dieser Ausdruck ist indeß von ihm nicht zuerst gebraucht, sondern nur schärfer definirt und allgemeiner eingeführt worden. Denn ich finde in Boyle's schon 1661, also lange vor Stahl, gedrucktem Chemista scepticus folgende Citation aus Sennert's Schriften: Ubicunque pluribus eaedem affectiones et qualitates insunt, per commune quoddam principium insint, necesse est. At colores, odores, sapores, esse *φλογιστόν* (brennbar sein), et similia alia, mineralibus, metallis, plantis, animalibus insunt. Aber so wenig kam diese Bezeichnung in Aufnahme, daß Stahl sie als eine neue vorschlagen und einführen mußte. — Seine Verbrennungstheorie und seine Ansichten über die Metalle entwickelte Stahl später, außer in seinen Vorlesungen, die dann auch als Lehrbücher erschienen, hauptsächlich in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718). Nach einer Einleitung, welche die Ausbildung der Scheidekunst durch die ihm vorhergehenden Chemiker zum Gegenstande hat, und nach einer gebührenden

Anerkennung der Verdienste Becher's, geht Stahl in dieser Schrift zu dem Beweis über, daß eine Menge der wichtigsten chemischen Fragen nicht beachtet, eine Menge der nothwendigsten Erklärungen von den Chemikern seiner Zeit nicht gegeben würden. Er führt zahlreiche Beispiele auf, besonders aber verweilt er dabei, daß die Verbrennung und Verkalkung schlecht erklärt werden. »Wer hat von diesem Ereignisse« (dem Verkalken der Metalle) »nur einige scheinbare wahre Ursache angemerkt?« fragt Stahl. »Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle vieles Reden, indeß haben geübte Chymici das größeste Recht, sich über solche wortgelehrte Dichter zu beschweren, daß sie mit ihrem Schwefel durch alles, was sie nicht verstehen, hindurchfahren. — — Diese prophezeien alle, doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht daß der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachet.« Dieses Grundwesen, die Bedingung der Verbrennlichkeit, ist in allen brennbaren Substanzen dasselbe: »es ist vor die Augen zu legen, daß sowohl in dem Fett, da man die Schuhe mit schmieret, als in dem Schwefel aus den Bergwerken und allen verbrennlichen halben und ganzen Metallen in der That einerlei und eben dasselbige Wesen sei, was die Verbrennlichkeit eigentlichst giebt und machet.« In Bezug auf die Benennung dieses Grundwesens sagt er hier: »Es ist meines Erachtens das vernunftgemäßeste, wenn man es von seinen allgemeinen Wirkungen benennt. Und dieserwegen habe ich es mit dem griechischen Namen Phlogiston, zu deutsch brennlich, beleget.« Bei einigen Substanzen wird bei der Verbrennung dieses Phlogiston ganz als Feuer abgeschieden, bei anderen nur theilweise als Feuer, theilweise in seiner eigenthümlichen Form, als Ruß, welchen Stahl als das möglichst rein darzustellende Phlogiston ansieht. Von dem aus der Verbrennung des Terpenthinöls dargestellten Ruß sagt er z. B.: »es ergiebt sich von selbsten, daß er das wahre Principium, sowohl der Fettigkeit, als der Brennlichkeit gewesen«, denn an der Luft angezündet, verbrenne er ohne allen Rückstand. Die Identität des Brennbaren in den Metallen und den Vegetabilien sucht er nun besonders nachzuweisen, sodann, daß das Phlogiston etwas ganz Anderes sei, als der gemeine Schwefel (seine Hauptgründe dafür habe ich Seite 78 mitgetheilt), und endlich weitläufig, wie der Schwefel selbst zusammengesetzt sei.

Einführung des Begriffs Phlogiston.

Stahl's Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Was die Entstehung der Metalle angeht, welche wir hier noch einmal berühren wollen, so weicht Stahl von Becher ab. Dieser hatte noch fortdauernde allmälige Bildung derselben und ihrer Erze angenommen (vergl. S. 110); Stahl hingegen spricht in seiner Schrift von dem sulphure aus, weit wahrscheinlicher sei es, »daß die ganghaftig befindlichen Erze, stracks von Anfang, in die allerweiseste Eintheilung, Befestigung und Auszierung der Erde mit eingelegt und eingeschaffen worden«. Er verspottet Diejenigen, welche glauben, die unedlen Metalle würden mit der Zeit besser, reifer, garer, den edlen Metallen ähnlicher; er verweiset sie auf die Bergwerke, aus denen man seit Jahrtausenden unedles Metall entnehme, ohne daß das, was man jetzt gewinne, edler oder von der Zeit garer gekocht sei, als das früher geförderte. »Die britannischen Cassiterides sind nun über 2000 Jahre bekannt, und ist doch die Küche so übel bestellt, daß man sich jeden Gedanken vergehen lässet, daß das Zinn einmal ausgekocht sein möchte. Es ist eine eigene Art Windeier« (die unedlen Metalle), »sie wollen nicht hart werden.«

Aufnahme der Phlogistontheorie.

Wir haben eben die Grundzüge der Phlogistontheorie dargestellt, wie sie Stahl entwickelte und welche seine Schüler bald weiter ausarbeiteten. Neben Neumann, Pott, Eller und Marggraf, welche als die vorzüglichsten Repräsentanten dieser Theorie in Deutschland schon im I. Theil besprochen wurden, ist Juncker *) hier noch hervorzuheben, dessen Conspectus chemiae theoretico-practicae in forma Tabularum repraesentatus, in quibus physica, praesertim subterranea (d. i. mineralische oder unorganische Chemie) et corporum naturalium principia, habitus inter se, proprietates, vires et usus —— e dogmatibus Becheri et Stahlii potissimum explicantur (zuerst 1730) eine der vorzüglichsten Autoritäten für die Phlogistontheorie abgab. In Frankreich findet man bald nach 1700 Stahl's Ansichten gekannt und benutzt, aber dadurch verändert, daß man statt der von ihm gegebenen Namen die älteren braucht, und Stahl's Lehren ausspricht, als ob sie eine unmittelbare Folge der früheren Meinungen seien. So nennt Homberg den brennbaren Bestandtheil der Metalle hartnäckig immer noch Schwefel, ob er gleich weiß, daß er von dem gemei-

---

*) Johann Juncker, 1683 zu Lehndorf in Hessen geboren, starb 1759 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Halle.

nen Schwefel verschieden ist, und er braucht lieber in einer Abhandlung von 1703 den Ausdruck soufre du soufre commun, als daß er sich dazu bequemt, die Bezeichnung Phlogiston anzunehmen; noch 1710 bezeichnete er das Princip der Verbrennlichkeit als Schwefel, und suchte zu beweisen, in den verbrennlichen Mineralien und in den vegetabilischen Substanzen sei Schwefel von einerlei Art enthalten. Ebenso drückt St. F. Geoffroy noch 1718 denselben Begriff durch soufre principe oder principe huileux aus, an die früheren unklaren Bezeichnungen sulphur und oleum sich lieber anschließend, als an Stahl's Phlogiston, und erst Macquer ließ hier Stahl's Verdiensten die gehörige Anerkennung zu Theil werden. Gehen wir indeß von den Chemikern, welche die phlogistische Theorie benutzten, ohne sich als Anhänger Stahl's zu bekennen, zu denen über, deren Nichtübereinstimmung mit des Letztern Lehre offen vorliegt. Wir wollen hier zuerst die abweichenden Ansichten derjenigen Forscher kurz angeben, welche ohne reformirende Wirkung geblieben sind, und dann genauer erörtern, welche Arbeiten zu dem Umsturze der Phlogistontheorie hinführten.

Aufnahme der Phlogistontheorie.

Unter Stahl's Zeitgenossen sind Fr. Hoffmann und Boerhave die bedeutendsten Autoritäten, welche sich gegen des Erstern Theorie ausgesprochen haben. Hoffmann stimmte in einzelnen Stücken mit der Lehre vom Phlogiston überein, und nahm selbst letztere Bezeichnung für den Bestandtheil der Körper, welcher ihre Verbrennlichkeit bedinge, an; den Schwefel z. B. betrachtete er als zusammengesetzt aus Säure und Phlogiston, welches letztere in den Fetten und ätherischen Oelen am reichlichsten enthalten sei; acidum, si accenditur sulphur et ejus vapor colligitur, ad oculum sisti potest; substantia vero illa altera phlogista ejus solutione in oleo tam expresso, quam destillato, se sensibus offert, sagt er in der Sammlung seiner Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722). Aber in den Metallen nahm er kein Phlogiston an, er glaubte nicht, daß die Verkalkung auf einem Verluste des Metalls an einem Bestandtheil beruhe, sondern er hielt es für wahrscheinlicher, daß Verkalkung die Verbindung des Metalls mit einem Stoffe sei, den er als Schwefelsäure bezeichnete. Bei dem Rösten der (schwefelhaltigen) Erze bleibe das Metall verkalkt zurück, und zwar weil es Schwefelsäure aufgenommen habe, welche in dem Schwefel enthalten gewesen sei, dessen Phlogiston bei der Verkalkung sich ausgeschieden habe. Jede Verkalkung beruhe auf der Aufnahme solcher Schwefel-

Abweichende Ansichten anderer Chemiker. Fr. Hoffmann's.

Fr. Hoffmann's Ansichten über die Verkalkung.

säure, und Reduction sei Entziehung dieser Säure, welche mit Metall verbunden den Kalk bilde, nicht Zuführung eines Stoffes, welcher mit Kalk verbunden das Metall bilde (welches letztere Stahl's Meinung war). In dem Abschnitt des eben angeführten Werks, wo er seine experimenta circa mirabilem carbonum virtutem bespricht, drückt er sich hierüber folgendermaßen aus: In metallurgicis laboribus res notatu digna est, quod minerae joviales, item ferreae, cupreae et plumbeae, calces quoque antimoniales, item scoriae et vitra metallorum, non in purum metallum vel minerale suum liquari possint, nisi carbones immediate accedant et misceantur, ac demum subministrato aperto igne fundantur. Utrum hac ratione, quae nonnullorum est sententia, quippiam istius, quod in carbonibus latet, phlogisti, in ipsam metallicam mixtionem simul transeat, et id, quod igne vel additione aliarum rerum in calcinatione absumtum est, restituat, — an potius tantum hoc modo separetur illud, quod eorum fluxilitatem impedit, res non tam clara atque evidens est, quin accuratiorem adhuc mereatur inquisitionem. — Nos rem ita explicavimus: inhaerescit mineris metallicis sulphuris acidum, quia per leniorem praecedentem calcinationem pars oleosa et inflammabilis avolat; metallorum quoque ac mineralium calces ac vitra identidem acido, quod intime poros penetrat et particularum figuram et situm immutat, debentur; hoc acido sale, tanquam causa, sublato, reditus fit in pristinum corpus. Indicantur itaque ea, quae intime penetrant, et quae acidum absorbendi potentia pollent, quo spectant maxime carbones, qui in flammam redacti, corporibus reducendis non modo immediate ignem subministrant, sed et simul oleoso et rarefactivo alcalino volatili suo principio intimos poros, ubi acidum occultum est, ingrediuntur, illud absorbent, et sic metallum restituunt. — Diese Ansicht Hoffmann's fand indeß nicht viele Anhänger; abgesehen von der Unzulänglichkeit seiner Beweisführung, daß in den Kalken eine solche Säure enthalten sei, stand seine Erklärung der Stahl's weit an Klarheit und auch an Consequenz nach, sofern Stahl die Bildung der Säure aus Schwefel und der Kalke aus Metallen als analoge, Hoffmann aber als entgegengesetzte betrachtete, da nach ihm sich die Säure aus Schwefel durch Zerlegung des letztern, der Kalk aus Metall durch Verbindung des letztern bilden soll.

Boerhave's Ansichten.

Boerhave erkennt in seinen Elementis Chemiae (1732) die Stahl'sche Theorie nicht an; er beginnt die Darstellung der Lehre von der Ver-

Boerhave's Ansichten über die Verbrennung und Verkalkung.

brennung damit, daß er sagt, bei diesem Gegenstande mehr als bei jedem andern müsse man sich vor der Speculation hüten und nur empirisch forschen, und namentlich jede Hypothese meiden. Oportebit abstinere quam severissime ab omni speculatione in sola mente nata, neque indulgere quam minimum ulli, utcunque plausibili figmento, nulli servire precario assumtae sententiae, nisi velimus per dubia nosmet incertos dare et praecipites. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht habe zu großen Irrthümern in der Chemie und Physik geführt, und ebenso in der Medicin, wo Aerzte sich mit Fragen, die mit den Untersuchungen über Wärmeerzeugung in Zusammenhang stehen, beschäftigt hätten. — Auch Boerhave nimmt indeß in allen verbrennlichen Körpern einen besondern Bestandtheil an, der sie verbrennlich mache, und glaubt, daß die Verbrennung mit der Abscheidung dieses Bestandtheils verbunden sei, und daß das Zurückbleibende der andere, unverbrennliche Bestandtheil sei. Was in einem Körper verbrennlich ist, nennt er das pabulum ignis, in dem Schwefel oleum. Die Verbrennung des letztern zeigt auch nach Boerhave, daß dieser Körper aus einem sauren und einem brennbaren öligen Bestandtheil zusammengesetzt ist. Sulphuris oleosa, combustibilis pars dum in igne deflagrat, pars salina acidissima, oleo vitrioli simillima nascitur. Allein er scheint nicht die pabula ignis in den verschiedenen verbrennlichen Stoffen als einen einzigen besondern Körper anzusehen, und er spricht sich namentlich gegen die Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aus, nach welcher in ihnen Erde (Metallkalk) mit einem verbrennlichen Stoffe gemischt enthalten sei; er führt weitläufig den Beweis, daß aus den Metallen nichts dargestellt werden könne, was den Namen Erde verdiene; in einigen Metallen nimmt er hingegen Schwefel als Bestandtheil an, und in Bezug hierauf stellt er einmal, bei Gelegenheit der Verkalkung des Bleies, Fragen auf, welche an Stahl's Theorie erinnern. Im Allgemeinen betrachtet zwar Boerhave die Kalke als nicht wesentlich, sondern nur der Form nach, von den Metallen verschieden; deßhalb sagt er: Quam mire latere varia forma abscondente queunt metalla, quam facile inde iterum apparere, und fragt dann: an sulphurea quadam parte ablata, vitrescunt (sich verkalken) metalla in igne? Sic vitri stibiati confectio suadet, suadent alia. An, reddito sulphure hoc, metallica forma redit? Multa id docent, in plumbo praecipue. Doch spricht er sich nicht diese Fragen bestimmt bejahend aus, und lehnt ihre Aufstellung offenbar mehr an die alchemistische Ansicht vom Schwefel, als an die Stahl's

vom Phlogiston an, wie denn seine Meinung über die Zusammensetzung der Metalle sich überhaupt der der Alchemisten nähert (vergl. S. 101). Was nach Boerhave bei der Verbrennung vor sich geht, darauf werde ich weiter unten zurückkommen, wo ich über die verschiedenen Ansichten, weßhalb Luftzutritt bei der Verbrennung nöthig ist, zu berichten habe.

Solche Aussprüche gegen Stahl's Lehre von der Zusammensetzung der Metalle und gegen seine Phlogistontheorie fanden damals keine Anhänger; alle bedeutenderen Chemiker während der ersten drei Viertel des 18. Jahrhunderts erkannten diese Theorie als wahr an, und unbestreitbar ist für sie, daß sie einen großen Fortschritt in der Fähigkeit, chemische Erscheinungen unter allgemeineren Gesichtspunkten zu betrachten, in sich schloß, daß sie die damals am besten studirten Erscheinungen sehr genügend erklärte. Keine Verminderung ihrer Autorität bewirkten die Zweifel, welche ausgezeichnete Gelehrte aus anderen Zweigen der Naturforschung gegen die Existenz des Phlogistons aussprachen. Der bedeutendste unter diesen ist Buffon, welcher in dem zweiten Supplementbande zu seiner Histoire naturelle (1774) geradezu erklärte, das Phlogiston existire mehr in den Systemen der Chemiker, als in der Natur, es sei keine einfache Substanz, sondern eine Verbindung von Luft und Feuer, und die Begriffe, welche man über dieses, ohne genügenden Grund angenommene, Princip aufstelle, seien dunkel und unvollständig. Macquer, welcher damals in Frankreich der bedeutendste Repräsentant der phlogistischen Theorie war, ließ diese Schmähung nicht ungestraft; Buffon ist gemeint, wenn Macquer in seinem Wörterbuche (1778) — da, wo er über die Ursache der Kausticität handelt, und im Allgemeinen den Grundsatz aufstellt, die Existenz einer Substanz lasse sich erweisen, ohne daß man sie zu isoliren und in einer Flasche eingeschlossen vorzuzeigen nöthig habe, und aus der bloßen Nichtdarstellbarkeit dürfe auf die Nichtexistenz keineswegs geschlossen werden, — bemerkt, diese elende Art, das Dasein einer Substanz zu bezweifeln, sei doch von einem gewissen Mann gebraucht worden, welcher sich in große chemische Untersuchungen mengen wolle, ohne von dieser Wissenschaft etwas zu verstehen. Höflicher und ausführlicher antwortet dann Macquer noch an Buffon da, wo er die Lehre vom Phlogiston selbst auseinandersetzt, und er sucht hier die Annahme dieser Substanz durch die schon von Stahl gegebenen Gründe zu rechtfertigen.

Buffon's Einwürfe gegen die Phlogistontheorie.

Uebergang zu dem Sturze der Phlogistontheorie. — Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

In großer Anzahl lagen indeß zu dieser Zeit schon Beobachtungen vor, deren nachmalige Bestätigung, Erweiterung und richtige Deutung plötzlich die Phlogistontheorie stürzte. Diese Beobachtungen gingen darauf, daß die Metalle bei ihrer Calcination schwerer werden, obgleich sie nach der phlogistischen Lehre dabei einen Bestandtheil, das Phlogiston, verlieren sollen; sie lehrten zugleich den Einfluß kennen, welchen die Luft bei der Verkalkung und Verbrennung ausübt. Gehen wir von diesen zahlreichen Beobachtungen zuerst diejenigen durch, welche die Thatsache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung außer Zweifel setzten, aber gar nicht oder unrichtig erklärten, und betrachten wir nachher abgesondert diejenigen, welche mit der Auffindung der richtigen Erklärung in mehr oder weniger nahem Zusammenhange stehen.

Geber.

Schon Geber scheint bemerkt zu haben, daß Blei und Zinn bei ihrer Verwandlung in Kalke schwerer werden; er drückt aber seine Wahrnehmung nur undeutlich aus. Er sagt in der Summa perfectionis magisterii von dem Blei, aus ihm lasse sich Silber gewinnen, und zeigt hiermit höchstwahrscheinlich seine Kenntniß an, daß das gewöhnliche Blei bei der Cupellation, welche er vorzugsweise als artificium oder magisterium (Kunst- oder Meisterstück) bezeichnet, etwas Silber giebt. Ex plumbo per nostrum artificium de facili argentum formamus, drückt er sich aus; non conservat proprium pondus in transmutatione, sed mutatur in novum pondus; und von dem Zinn sagt er: pondus acquirit in magisterio. — Später wurde diese Gewichtszunahme wenig beachtet, bei den übrigen Chemikern aus dem Zeitalter der Alchemie finden wir keine Angaben darüber; nur Paul Eck von Sulzbach, dessen Clavis philosophorum, dem Datum der darin näher angegebenen Experimente zufolge, um 1490 ausgearbeitet wurde, spricht hier bestimmt davon, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, und beschreibt seine über diesen Gegenstand an Quecksilber und Quecksilberamalgam, die er verkalkte, angestellten Versuche.

Paul Eck.

Cardanus.

Um so mehr Beobachtungen liegen aus dem 16. und 17. Jahrhundert über diesen Gegenstand vor. Cardanus nach seiner Schrift: de rerum subtilitate (1553), hatte die Gewichtszunahme bei der Verkalkung des Bleies wahrgenommen, und erklärte sie durch die Entweichung der himmlischen Wärme (der Feuermaterie, vergl. unten über das negative Gewicht des Phlogistons), welche dem regulinischen Metalle sein Leben gegeben habe

Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung. Scaliger.

(vergl. Seite 105). — Scaliger*) hingegen erklärte dieselbe Beobachtung durch die Verzehrung der in dem Metall eingeschlossen gewesenen Lufttheilchen, wodurch der Kalk specifisch schwerer werden müsse, was er mit der Zunahme der absoluten Schwere verwechselte. Diese Erklärung finden wir später bei Kunkel und bei Stahl's Schülern wieder (vergl. unten Kunkel's und Juncker's Ansichten). Viele Beobachtungen über diesen Gegenstand wurden an dem Antimon gemacht; so bemerkte

Hamerus Poppius.

schon Hamerus Poppius, ein deutscher Arzt, in seiner Basilica Antimonii, sive expositio naturae Antimonii (1618), daß das Gewicht desselben bei dem Verkalken mittelst des Brennspiegels eher zu- als abnimmt; licet copiosus fumus multum de antimonio dissipari arguat, tamen antimonii pondus post calcinationem auctum potius quam diminutum de-

Lefèvre.

prehenditur. — Ausführlicher besprach dieses Verhalten Lefèvre in seinem Traité de chymie (1660), und bestimmte genauer die Gewichtszunahme, welche an dem Antimon in dem Focus eines Brennglases stattfindet, und die er sich als auf der Fixirung von Lichtmaterie beruhend vorstellte.

Tachenius.

— Tachenius stellte (1666) in seinem Hippocrates chemicus fest, daß das Blei, wenn es zu Mennige gebrannt wird, um Ein Zehntel an Gewicht zunimmt, bei der Reduction aber das frühere Gewicht wieder zeigt, und er schrieb diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung einer Säure, welche in der Holzflamme enthalten sei und von dem Bleikalke absorbirt

Duclos.

werde. — Der französische Akademiker Duclos stellte 1667 Versuche über die Zunahme des Gewichts an, welche das metallische Antimon in dem Focus eines Brennspiegels zeigt; er fand den Kalk um Ein Zehntel schwerer als das angewandte Metall, und glaubte diese Erscheinung durch die Annahme erklären zu können, der Kalk verbinde sich mit schwefligen Theilchen, welche in der Luft enthalten seien.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Die eben mitgetheilten Erklärungen blieben ohne wesentlichen Einfluß auf die theoretischen Ansichten, welche man später über das Phänomen der

---

*) Julius Cäsar Scaliger, ein bekannter Polyhistor des 16. Jahrhunderts, war 1484 zu Riva am Gardasee geboren. Nachdem er in seinen früheren Jahren abwechselnd in Kriegsdiensten gestanden und zwischendurch mit Philosophie und Medicin sich beschäftigt hatte, ließ er sich 1532 zu Agen in Frankreich (Departement des Lot und der Garonne) nieder, wo er 1558 starb. Gegen Cardanus schrieb er seine Exercitationes exotericas adversus Cardanum de subtilitate; von seinen Schriften schlägt sonst noch in die Chemie ein seine Doctrina vera Alchymiae atque artis metallicae.

Gewichtszunahme bei der Verkalkung hegte. Um die Mitte des 17ten Jahrhunderts macht sich eine andere Vorstellung dafür geltend, man betrachtet nämlich jene Erscheinung als auf dem Zutritt ponderabler Feuermaterie beruhend. Diese letztere Ansicht zählt so bedeutende Autoritäten zu ihren Anhängern, daß wir bei ihrer Betrachtung etwas weitläufiger verweilen müssen.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Becher.

Becher, welcher zuerst die phlogistische Vorstellung für die Verkalkung der Metalle gab, daß sie hierbei das allgemeine Princip des Brennbarseins verlieren, ließ sich in dieser seiner Ansicht nicht irre machen durch die ihm wohlbekannte Thatsache, daß die Metalle bei der Verkalkung, wo sie einen solchen Verlust erleiden sollen, doch nicht leichter werden, sondern im Gegentheil an Gewicht zunehmen; er erklärte vielmehr das letztere als eine den Proceß der Verkalkung nur begleitende, dafür nicht wesentliche, Erscheinung, welche auf der Vereinigung des Kalkes mit wägbarer Feuermaterie beruhe. In seiner Physica subterranea (1669) fährt er, nachdem er die Verbrennung als eine Zertheilung des verbrennlichen Körpers (Seite 108) betrachtet hat, folgendermaßen fort: Nunc a disjunctione continuitatis ad alterum progrediamur, nempe alterationem gravitatis, quae proxime continuitatem seu quantitatem sequitur. Hanc vero igne alterari certissimum est, nam stannum, licet per se in cineres redigatur, gravius tamen fit, et antimonium, speculo caustico calcinatum, licet multas particulas evaporet, gravius tamen fit. Et capellas, si probe cum injecto metallo ponderes, licet multum metalli videatur evaporare, si tamen eas postea ponderes, invenies notabiliter graviores existere, quam antea in toto cum metallis et omnibus additis erant. Hanc gravitatem igne causatam, Peripatetici non libenter audiunt; qui imaginariis tantum qualitatibus, et nudis vocabulis, ignis potentiam tribuunt, substantiamque esse negant; at si non sit substantia, quomodo corpora reddet graviora? — Clarum ergo erit, metalla igne tractata, sine ulla alia additione, graviora reddi, id est, in gravitate mutari. Hoc vero solo coctionis vocabulo fieri, sine corpusculorum interpositione et interventu, absurdum et durum est. — — Statuendum ergo, ab igne particulas prodire, quae in corpora agunt, et in iis pro subjecti tamen varietate figuntur, unde major gravitas. Und allgemein: Practici, omnia corpora reverberii igne tractata rufescere et graviora reddi, cernunt; merito et coloris et gravitatis causam igneis particulis, subjecto reverberii igne tractato inhaerentibus, adscribent.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Boyle.

Eine vorzügliche Autorität gewann diese Ansicht an Boyle, welcher sich hauptsächlich in seinen Abhandlungen: Experimenta nova, quibus ostenditur, posse partes ignis et flammae reddi stabiles ponderabilesque und Detecta penetrabilitas vitri a ponderabilibus partibus flammae (1673) dafür aussprach. Boyle bezweifelt hier, daß die Verkalkung lediglich als auf der Ausscheidung eines Bestandtheils des Metalls beruhend angesehen werden könne, welchen man mitunter (wie z. B. Geber, Seite 104, Agricola (Seite 105) und Libavius (Seite 106 dieses Theils) als Feuchtigkeit bezeichnet habe, und daß der zurückbleibende Kalk nichts weiter als der erdige Bestandtheil, nur ein Educt, des Metalls sei. Cum enim passim supponatur, drückt sich Boyle aus, in calcinatione magnam partem corporis dispelli, nec nisi terram, cui Chymici jungunt sal fixum, restitare; cumque ipsi Philosophi Mechanici (horum quippe duo vel tres de calcinatione sunt locuti) sentiant, multum dissipari ignis violentia, partes radicales, dum humiditate sua magis radicali et fixa privantur, in particulas siccas fragilesque converti: cum, inquam, haec placita foveantur circa calcinationem, videtur equidem, non rite ea formata esse, nec obtinere universim, quando quidem applicari minimum nequeunt metallis istis, in quae peracta experimenta nostra fuere. Etenim ex eis apparet ullam quantitatem, dignam notatu, humidarum fugaciumque partium in calcinatione fuisse dissipatam, sed id omnino et manifeste admodum apparet, hac operatione metalla plus acquisivisse ponderis, quam deperdidisse; adeo ut praecipuum metalli pondus remaneret integrum, tantum abest ut esset vel elementaris terra, juxta sensum Peripateticum (die Aristotelische elementare Erde), vel compositum terrae et salis fixi, ut Chymici passim de calce plumbi sentiunt. Diese Gewichtsvermehrung könne nur von dem Zutritt der wägbaren Feuermaterie herrühren, meint nun Boyle; unde potest hoc absolutae gravitatis incrementum, in metallis merae flammae expositis a nobis observatum, deduci, nisi ex partibus quibusdam ponderabilibus flammae? Und auf ebenderselben Ursache, meint er in seiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675), beruhe die Bildung des Quecksilberoxyds, des Mercurii praecipitati per se; auch in diese Zusammensetzung gehen nach ihm Theilchen aus dem Feuer, die er hier mit salzartigen vergleicht, ein: I have not been without suspicions, that in philosophical strictness this praecipitate may not be made per se, but

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

that some penetrating igneous particles, especially salines, may have associated themselves with the mercurial corpuscles.

N. Lemery.

Zu gleicher Zeit mit Boyle gab N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) eine ganz übereinstimmende Erklärung für die Gewichtszunahme der Metalle, zunächst des Bleies, bei der Verkalkung. Er sagt: Il arrive un effet dans la calcination du plomb et dans celles de plusieurs autres matières, lequel merite bien, qu'on y fasse quelque reflexion; c'est que quoyque par l'action du feu il se dissipe des parties sulphureuses ou volatiles du plomb, qui le doivent faire diminuer en pesanteur; néanmoins après une longue calcination on trouve qu'au lieu de peser moins qu'il ne faisoit, il pese d'avantage. — Quelques-uns, tachant d'expliquer ce phénomène, disent que tandis que la violence de la flamme ouvre et divise les parties de la chaux du plomb, l'acide des bois ou des autres matières qui brûlent, s'insinue dans les pores de cette chaux; mais cette raison n'aura pas de lieu quand on considerera, que cette augmentation se fait aussi-bien lors qu'on calcine le plomb avec le charbon seul, qu'avec le bois; car le charbon ne contient qu'un sel fixe, qui demeure dans les cendres, et qui ne monte point. — Il vaut donc mieux rapporter cet effet à ce que les pores du plomb sont disposez, en sorte que les corpuscules du feu s'y étant insinuez, ils demeurent liez et aglutine dans les parties pliantes et embarrassantes du métal sans en pouvoir sortir; et ils en augmentent le poids. — Si l'on revivifie (reducirt) cette chaux de plomb par la fusion, les parties se rapprochent et expriment les petits corps ignées qui étaient interceptez; le plomb alors demeure moins pesant, qu'il n'estoit avant qu'on l'eust reduit en chaux, à cause de la perte qui s'est faite des parties sulphureuses. — Dieselbe Ansicht entwickelte Lemery noch ausführlicher in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709; er gab hier an, daß Blei, Zinn, Spießglanz und Quecksilber diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeigen, und suchte nochmals zu beweisen, daß die Ursache nicht in der Durchdringung des Kalkes durch eine Säure aus der Flamme liegen könne, denn auch in solchen Gefäßen nehme das Metall bei der Verkalkung an Gewicht zu, welche für die stärksten Säuren undurchdringlich seien. Nur die Feuermaterie sei so fein, daß sie hier hindurchgehen könne, um sich mit dem Kalke zu vereinigen; zudem trete auch bei der Verkalkung durch Concentration der Sonnenstrahlen

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

eine solche Gewichtszunahme ein, wo doch an eine Säure gar nicht zu denken sei.

Becher's, Lemery's und Boyle's Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den meisten Chemikern angenommen; Kunkel sagt von ihr in seinen »chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis« (1677), sie sei die allgemein anerkannte, ohne indeß selbst daran zu glauben (vergl. weiter unten die abweichenden Erklärungen). Eben so äußert sich Homberg in den Memoiren der Pariser Akademie für 1700: Nous avons des exemples incontestables, où la matière du feu s'introduit dans certains corps, y reste long-temps et augmente la pesanteur de ces corps, comme nous voyons dans le regule d'antimoine calciné au miroir ardent; on ne peut pas dire que l'augmentation du poids du regule vienne des sels volatils ou de l'huile du charbon qui se serait introduit dans les interstices du regule, parceque le feu des charbons ne l'a pas touché. On est donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, qui restent dans le corps du regule, et qui le rendent plus pesant, qu'il n'était avant la calcination.

Homberg.

Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei.

Allen diesen Erklärungen liegt die Ansicht zu Grunde, das Feuer sei ein eigenthümlicher, mit Gewicht begabter Körper, eine ponderable Substanz. Diese Ansicht war in dem 16ten Jahrhundert die von vielen Chemikern angenommene; sie leitet sich ab von der Lehre der früheren Philosophen über die vier Elemente, wo auch das Feuer als ein Körper betrachtet wurde, welcher ponderablen Stoffen, wie Wasser und Erde, vergleichbar sei. Die Anhänger dieser Lehre hatten nur früher behauptet, das Feuer sei absolut leicht, habe die der Schwere entgegengesetzte Eigenschaft, ein Bestreben, sich von unserm Weltkörper weg zu entfernen. Zu dieser Meinung kehrten die Chemiker des 18ten Jahrhunderts zurück; die des 17ten hingegen legten dem Feuer Schwere in demselben Sinne, wie der Erde, den Metallen rc., bei; sie betrachteten es als einen gegen unsern Weltkörper gravitirenden Stoff. Ausgezeichnete Autoritäten leugneten indeß damals schon, daß das Feuer überhaupt etwas Substanzielles sei, und betrachteten es nur als eine Qualität. Van Helmont bereits hatte sich um 1640 dagegen ausgesprochen, daß das Feuer ein körperliches Element sei (vergl. Theil II, Seite 273); er bereits erklärte, Brennen sei nicht die Ausscheidung einer

Van Helmont.

besondern Feuermaterie, sondern nur der glühende Zustand eines dampfförmigen Körpers, und der Dampf sei eine Art Gas (Flamma est fumus accensus, fumus est corpus Gas). Dieselben Ansichten, wie van Helmont, entwickelte Newton in seinen Opticks (1701); auch nach ihm ist das Feuer nur eine Qualität, keine Substanz. Is not Fire a body heated so hot, as to emit light copiously? fragt Newton. For what else is a red-hot Iron that Fire? and what else is a burning Coal, than red-hot Wood? Und weiter: Is not Flame a Vapour, fume or exhalation, heated red-hot, that is so hot as to flame? For bodies do not flame, without emitting a copious fume and this fume burns in the flame. — Some bodies heated by motion or fermentation, if the heat grow intense fume copiously, and if the heat be great enough, the fumes will shine, and become flame. Metals in fusion do not flame for want of a copious fume, except spelter (Zink), which fumes copiously and thereby flames. All flaming bodies as Oil, Tallow, Wax, Wood, fossil Coals, Pitch, Sulphur, by flaming waste and vanish into burning smoak; which smoak, if the flame be put out, is very thick and visible, and sometimes smells strongly, but in flame loses its smell by burning, and according to the nature of the smoak the flame is of several colours. — Smoak passing through flame cannot grow red-hot, and red-hot smoak can have no other appearance, than that of flame.

Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei.

Newton.

Durch diese Aussprüche wurde der Glaube an eine Ponderabilität der Flamme, an eine substanzielle Feuermaterie erschüttert; wir sehen deshalb mehrere Chemiker um 1700 von den Erklärungen, welche in diesem Glauben gegeben worden waren, abgehen. Aber damit wurde ihnen auch fast jede Möglichkeit, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach damaligen Begriffen genügend zu erklären, genommen. Die Chemiker um 1700 und in den nächstfolgenden Jahren, bis 1770 etwa, welche die Ponderabilität der Feuermaterie nicht anerkennen, lassen sich deßhalb gar nicht auf eine theoretische Deutung jener Gewichtszunahme ein und betrachten sie als ganz unwesentlich, oder sie geben dafür Erklärungen der schlechtesten und ungenügendsten Art.

Schon Kunkel sprach sich gegen die Annahme einer wägbaren Feuermaterie aus, deren Zutritt zu den Metallen die Gewichtszunahme bei der Verkalkung derselben verursache. In seinen chymischen Anmerkungen von

Kunkel's Ansicht.

Kunkel's Ansicht über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

denen Principiis chymicis (1677) berührt er auch die Frage, weßhalb diese Erscheinung eintrete. »Wie kommt es,« fragt er, »wenn ich einen Regulum Antimonii calcinire, so lange bis er nicht mehr raucht, daß er nach der Calcination immer schwerer wird, öfters auf ein Pfund wohl sechs scrupel, ja wohl eine Untz? Da doch so viel weggeraucht, welches man klärlich siehet, daß wenn alles dieses, was wegraucht, könnte gefangen werden, man mehr als drei Untzen an Gewicht herausbringen würde?« Er beschreibt nun die Anstellung des Versuches und fährt fort: »Da fragt sich's nun: wo kommt das Gewicht her? Hierauf wird insgemein geantwortet: Die particulae igneae haben sich darein insinuirt.« Ebenso wolle man durch die Calcination des Antimons im Focus eines Brennspiegels beweisen, die Sonne strahle ponderable Materie aus. Er aber erklärt die Sache anders. Poröse Körper seien immer leicht, dichte Körper aber würden von der Luft gedrückt, welche den durch sie eingenommenen Raum zu erfüllen strebe, und daher komme die Schwere dieser dichten Körper. Mit welcher Kraft die Luft strebe, den Raum, den ein solcher Körper einnehme, zu erfüllen, das heiße, wie die Luft einen solchen Körper schwer mache, könne man sehen, wenn man ein Stück Gold oder Silber in der Luft und im Wasser wiege, wo dasselbe leichter erscheine, wenn es der Einwirkung der Luft entzogen sei. Die ponderable Feuermaterie könne nicht die Ursache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung sein, sonst müßten Capellen, welche man leer dem Feuer aussetze, gerade so an Gewicht zunehmen, wie solche, auf welchen man Blei abtreibe. Das sei aber nicht der Fall, und daraus sehe man, daß die Gewichtszunahme davon herrühre, daß das Blei die Poren der Capelle, welche bisher voll Luft gewesen seien, ausfülle, und die Capelle somit dichter, d. h. schwerer mache. — Diese Verwechselung der Begriffe zwischen dichteren oder specifisch schwereren und absolut schwereren Körpern, welcher wir schon bei Scaliger (Seite 120) begegneten, kommt auch später noch öfters vor (vergl. unten Juncker's Ansicht).

Stahl's Ansicht.

Stahl sprach sich über die Ursache dieser Gewichtszunahme gar nicht aus; die Gewichtsverhältnisse ganz vernachlässigend, legt er dem Umstande keine Wichtigkeit bei, daß die Metalle, wenn sie ihr Phlogiston verlieren, doch schwerer werden, ebensowenig wie der vermeintlichen Beobachtung, daß man bei der Reduction eines Metallkalkes nie die Quantität Metall wiedererhalte, welche zur Verfertigung des erstern angewandt worden war, sondern immer weniger. Bei der Verkalkung des Bleies, lehrt er, geht das

Phlogiston weg, quamvis lithargirium, minium, cineres plumbi, sub ipsa sui calcinatione, majus pondus acquirant, quam ipsa prima assumta quantitas plumbi exhibuerat, wie er sich in seinem Specimen Becherianum (1702) ausdrückt. Bei der Reduction tritt das Phlogiston wieder an den Bleikalk; nihilosecius in reductione perit non solum illa portio quasi supernumeraria (um welche das Gewicht bei der Verkalkung zugenommen hatte), sed interit notabile pondus de tota, quoque prima assumta quantitate. Wahrscheinlich trug Stahl Bedenken, Becher's, Boyle's und Lemery's Erklärung durch Annahme einer Fixirung wägbarer Feuermaterie beizutreten, weil er einsah, daß dieser Zutritt von Feuer mit seiner Hypothese von Ausscheidung des Phlogistons in Gestalt von Feuer sich nicht vereinigen läßt. Bei seinen Schülern sehen wir bald diese Erklärung offen bestritten.

Stahl's Ansicht.

Noch andere Chemiker jener Zeit wichen von Becher's, Boyle's und Lemery's Ansicht über die Ursache der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung ab, und näherten sich dafür der schon von Tachenius gegebenen, von den Späteren aber wieder verworfenen, Erklärung. So z. B. enthalten die Acta et tentamina chymica, in laboratorio Holmiensi peracta von Urban Hiärne (1712) Beobachtungen, welche das Statthaben jener Erscheinung vollkommen bestätigen; diese selbst erklärt Hiärne, wie Tachenius es gethan hatte, durch die Annahme, aus den Kohlen oder dem Holze trete ein acidum pingue et sulphureum an die Kalke und vermehre ihr Gewicht; doch gestand er zu, daß sich die Gewichtszunahme von Kalken, welche durch Brenngläser bereitet seien, so nicht erklären lasse. — Ebenso leitete Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) die Gewichtszunahme, welche das Blei zeigt, wenn es zu Mennige gebrannt wird, von dem Zutritt eines Stoffes ab, den er, wie früher Duclos (Seite 120), unbestimmt als Schwefel bezeichnete. — Am nachdrücklichsten aber erklärte sich Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) dagegen, diese Erscheinung als auf einer Absorption ponderabler Feuermaterie beruhend zu betrachten; er bewies die Unrichtigkeit dieser Ansicht dadurch, daß er große Massen von Metall kalt und glühend wog und keine Veränderung ihres Gewichts dabei wahrnehmen konnte; er schloß hieraus, die Feuermaterie, die in dem glühenden Metall sich doch in großer Menge angehäuft befinde, sei gewichtslos. Was die Versuche angeht, wo bei der Verkalkung eine Gewichtszunahme beobachtet wurde, so meint Boerhave, dies könne

Hiärne's Ansichten.

Hales' Ansichten.

Boerhave's Ansichten.

Boerhave's Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

wohl davon kommen, daß aus dem eisernen Löffel oder dem irdenen Gefäße, worin das Metall calcinirt worden, ponderable Theilchen dem Kalke zugetreten seien. Was aber hier eigentlich dem Metalle oder dem Metallkalke seiner Ansicht nach beigemischt werde, sagt er nicht, ebensowenig als wo er später davon spricht, das Feuer wirke nicht nur zerlegend, sondern bewirke auch manchmal Verbindungen: Ignis non est sincerum dissolvens, quod modo educat de rebus illud, quod in iis antea praeexisterat; plurima enim admiscet illo ipso tempore, quo separat alia; quid enim apparet evidentius, quam haec rei conditio? dum antimonium, ope ignis coelestis ustulatum, ingentem quidem inde fumorum copiam expellit, interea tamen simul tam magna copia admiscet, affigitque, huic calci alia corpuscula, ut moles tantum queat increscere. Si plumbum eodem artificio in minium mutatur, et hic quoque noxius vapor copia incredibili assurgit, calcem tamen factam majori pondere auget notabiliter. Hier ist also ausgesprochen, daß sich dem Kalke etwas in dem Feuer zumischt, aber nicht, was. Anderswo äußert er sich indeß, daß bei der Verkalkung manchmal wohl salzige Theilchen aus der Luft an das Metall treten können (vergleiche unten bei den Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Verkalkung).

Juncker's Ansichten.

Wie Stahl Bedenken getragen hatte, sich für Boyle's Annahme einer wägbaren Feuermaterie zu erklären, so finden wir auch bei des Erstern Schülern diese Annahme bestritten, nur mit dem Unterschiede, daß Stahl die Gewichtszunahme bei der Verkalkung gar nicht zu erklären versucht, während seine Schüler die gröbsten Unrichtigkeiten zu Tage bringen, um eine Erklärung ohne Zuziehung jener Annahme zu erkünsteln. Weitläufig handelt z. B. diesen Gegenstand Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730) ab, und giebt die Erklärung der räthselhaften Erscheinung in der Weise, daß er, wie schon einige Chemiker vor ihm (Scaliger z. B., vergl. Seite 120, und Kunckel, Seite 126), das absolute Gewicht mit dem specifischen verwechselt. Die Schwere der Feuermaterie leugnet Juncker auf die Versuche mit kaltem und glühendem Eisen hin, weil sich hier bei Anhäufung der Feuermaterie keine Gewichtszunahme zeige; daß eine solche bei der Verkalkung sich zeige, schreibt er auf Rechnung einer Condensation der erdigen Theile des Kalkes, welche durch die Einwirkung des Feuers vor sich gehe. Denn um so viel das Metall bei der Calcination an Gewicht zunehme, um so viel nehme es dabei an Volum ab. Wenn man regulini=

sches Antimon pulvere und ein bestimmtes Volum davon abmesse und dann calcinire, so zeige der Kalk nachher ein kleineres Volum und sei deßhalb schwerer; bei der Reduction nehme das Volum wieder zu und die Gewichtszunahme verschwinde wieder; diese letztere beruhe also nur auf einer Verminderung des erfüllten Raumes, ebenso wie Ziegel nach dem Brennen größeres Gewicht und kleinere Dimensionen haben, als vor dem Brennen, und bekannt sei es auch, daß voluminöse Substanzen, wie Wolle und Flaumfedern, um so mehr wiegen, auf einen je kleineren Raum sie zusammengepreßt seien.

Juncker's Ansichten.

Ueber die Aufstellung so grundfalscher Ansichten muß man sich um so mehr wundern, da Boyle schon siebzig Jahre früher, wie wir gleich berichten werden, auf das Deutlichste gezeigt hatte, daß bei der Verkalkung die absolute Schwere zwar zu-, die specifische aber abnimmt. Aus allen widersprechenden Meinungen, die wir in dem Vorhergehenden zusammengestellt haben, und welche wir später, zur Zeit des Kampfes der phlogistischen Theorie mit einer ihr entgegengesetzten Ansicht, sich noch vermehren sehen, ergiebt sich deutlich, welche Schwierigkeit die Erklärung der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung für die Chemiker des 17ten und 18ten Jahrhunderts in sich schloß. Um die Mitte des 18ten Jahrhunderts erklärte man sich diese Erscheinung entweder nach einer der hier aufgezählten falschen Ansichten, wie denn der Pater Beraud in seiner von der Akademie zu Bordeaux mit einem Preise gekrönten Dissertation sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières acquierent dans la calcination (1748) meinte, diese Gewichtszunahme komme von dem Zutreten gewisser fremdartiger Theilchen, welche der Luft (ohne einen wesentlichen Bestandtheil derselben auszumachen) beigemengt seien; oder man erklärte sie mit der Annahme eines negativen Gewichts des Phlogistons, worüber wir unten weitläufiger handeln werden. So weit kam es damit, daß Tillet, als er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1763 die Gewichtsvermehrung des Bleies bei der Verwandlung in Glätte nochmals constatirt hatte, eine Erklärung dafür nur zu versuchen außer Stande war, und sich mit der Bemerkung begnügte, die Thatsache sei ein sujet d'une recherche curieuse, s'il est possible de saisir un point de Physique aussi délicat. In dem allgemeinen Bericht über die Arbeiten der Akademie, welcher den Memoiren vorangeht, wird aber die Schwierigkeit der Erklärung noch ausdrücklicher hervorgehoben; nachdem daran erinnert worden ist, die Gewichts-

Tillet's Ansichten.

zunahme könne nicht von den Gefäßen u. s. w. herrühren, heißt es dann: L'augmentation de poids tombe donc uniquement sur la litharge; et c'est un vrai paradoxe chymique, que l'experience met cependant hors de doute. Mais s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante; il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps, qu'on peut attendre la solution de cette difficulté.

Ueber den Luftzutritt bei der Verbrennung und Verkalkung.

Und doch lagen seit längerer Zeit zahlreiche Beobachtungen vor, welche auf die richtige Erklärung dieser Erscheinung, welche auf eine richtigere Theorie der Verkalkung und der Verbrennung überhaupt nothwendig hätten hinführen müssen, wenn nicht die meisten und bedeutendsten Chemiker bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts von der seit lange herrschenden Ansicht befangen gewesen wären, die Verbrennung sei eine Zerstörung, ein Körper verbrenne indem er sich auf eine gewisse Art zerlege, in der Verbrennung und der ihr analogen Verkalkung habe eine Analyse statt. Für unmöglich galt damals, daß die Verbrennung ein synthetischer Proceß sein könne, daß in ihr aus dem verbrennlichen Körper sich nichts ausscheide, sondern daß mit ihm im Gegentheil sich etwas verbinde; daß die Verbrennung gerade in der Bildung einer Verbindung bestehe. Dieses Vorurtheil der Chemiker, erzeugt durch die Ansicht früherer Philosophen, daß Verbrennung eine Ausscheidung der elementaren Feuermaterie sei, ließ alle Beobachtungen unbeachtet bleiben oder falsch deuten, welche darauf hinwiesen, in der Verbrennung gehe eine Verbindung vor sich, und zwar eine Verbindung des verbrennlichen Körpers mit Luft oder einem ihrer Bestandtheile; obgleich viele Thatsachen über die Nothwendigkeit des Zutritts der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung seit langer Zeit constatirt waren.

Die Abhängigkeit des Brennens von der Luft, die Verstärkung des Feuers durch Zuführung von Luft, ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Frühere Ansichten.

Von den früheren Meinungen, welche man sich über die Wirkung der Luft bei der Verbrennung und der Verkalkung bildete, wollen wir hier nur einige anführen, die in Bezug auf eigentliche chemische Thatsachen geäußert wurden. Geber schreibt vor, die Verkalkung des Quecksilbers in einem offenen Gefäße vorzunehmen, damit die Feuchtigkeit des Metalls entweichen könne (Seite 104), und ebenso glaubt Albertus Magnus, der Zusatz von Glas zu einem Metalle verhindere die Verkalkung, indem

es das Entweichen eines Dunstes aus dem Metalle abhalte (Seite 104 f.). Frühere Ansichten. Hier ist also schon die Ansicht ausgesprochen, daß sich die Luft bei der Verbrennung und Verkalkung passiv verhalte, daß sie nur zur Aufnahme eines Stoffes diene, welcher aus dem verbrennlichen Körper bei der Verbrennung entweiche.

Diese Ansicht erhielt sich lange, bis in das 18. Jahrhundert, obgleich schon in dem 17. verschiedene richtigere Erklärungen und ausgezeichnete Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung veröffentlicht wurden. Rey, Hooke und Mayow gaben die ersteren, Boyle zog aus geschickter angestellten Versuchen weniger richtige Folgerungen.

Rey's Ansichten über die Verkalkung

Rey*) wurde zur Untersuchung dieses Gegenstandes durch eine Anfrage eines gewissen Brun, Apothekers zu Bergerac, veranlaßt. Dieser theilte dem Erstern mit, er habe bei einer sechsstündigen Calcination von 2 Pfund 12 Loth des feinsten englischen Zinns eine Gewichtszunahme von 14 Loth gefunden, bei der gleichen Behandlung von 6 Pfund Blei aber habe dieses um 12 Loth an Gewicht abgenommen; welche Erscheinungen den ihm bekannten Gelehrten unerklärlich seien. Rey beantwortete diese Anfrage in seinen Essays sur la recherche de la cause, pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids, quand on les calcine (1630). Dieses Buch ist in 28 Abschnitte getheilt, von welchen die ersten 15 Theoreme behandeln, deren Feststellung nöthig ist, um das vorgelegte Problem zu lösen; dieses letztere geschieht in dem 16., welcher Folgerungen aus den 15 vorhergehenden enthält; in den 12 letzten widerlegt Rey die seiner Ansicht entgegengesetzten Meinungen. In dem 1. Abschnitt zeigt er, daß alles Materielle unter dem Himmel Schwere habe; in dem 2., daß es in der Natur überhaupt nichts absolut Leichtes gebe; in dem 3., daß somit eine natürliche Bewegung von der Erde weg nicht zu denken sei. In dem 5. Abschnitt spricht er davon, daß auch Luft und Feuer schwer seien (vergl. den

*) Jean Rey war gegen das Ende des 16. Jahrhunderts zu Bugues (Departement der Dordogne) geboren. Er war Arzt, beschäftigte sich aber auch vorzüglich viel mit physikalischen und chemischen Studien, denen er nur in den letzten Jahren seines Lebens durch häusliche Unfälle und die Verfolgung eines Criminalprocesses entzogen wurde. Er starb 1645; von seinen Essays, welche im Ganzen nur wenig bekannt wurden, veranstaltete 1777 Gobet einen neuen Abdruck.

Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Abschnitt über Gase in diesem Theil); in dem 6., daß die Schwere so fest mit allen Körpern vereinigt sei, daß diese auch noch ihr ursprüngliches Gewicht behalten, wenn sie mit einander in Verbindung treten. Der 7. Abschnitt handelt von der Verwandlung des Wassers in Luft (Dampf); der 8. lehrt, daß kein Körper absolut schwer ist, sondern immer nur in Bezug auf einen andern, zu welchem er hingezogen wird. Im 9. Abschnitt bespricht er, daß die Luft schwerer werden kann durch Zutritt einer Materie, welche schwerer ist, als sie selbst; im 10. und 11., daß dies auch geschehen kann durch Compression oder durch Abscheidung der minder schweren Theile der Luft; der 12., 13. und 14. Abschnitt handeln von der Wirkung des Feuers auf die Körper und namentlich auf das Wasser und die Luft; in dem 15. zeigt Rey, wie die Luft an Gewicht abnehmen kann. In dem 16. Abschnitt beantwortet er dann die Frage, warum Blei und Zinn beim Verkalken an Gewicht zunehmen: A cette demande doncques, appuyé sur les fondements jà posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhesif par la vehemente et longuement continue chaleur du fourneau, lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menus parties. Rey leitet also die Gewichtszunahme von dem Zutritte der Luft an den Metallkalk ab, nicht an das Metall selbst; er erkennt nicht, daß der Metallkalk nichts Anderes als eine Verbindung von Metall mit Luft ist. Seinem eigenen Gleichniß zufolge, macht die Luft den Kalk schwerer, wie Sand an Gewicht zunimmt, wenn sich Wasser daran hängt. Wie er in dem 17. Abschnitt seines Buches zeigt, kann nicht das Lebloswerden oder Sterben der Metalle, was Cardan (Seite 119) geglaubt hatte, die Ursache der Gewichtszunahme sein; auch nicht die Ausscheidung der Lufttheilchen, was Scaliger (Seite 120), und nicht eine Art Ruß, was Cäsalpinus angenommen hatte, wie er im 18. und 19. Abschnitt darthut. Im 20. bis 24. Abschnitt legt er dar, daß die Gewichtszunahme nicht von dem Gefäße, nicht von Kohlendämpfen, nicht von einem flüchtigen Salze der Kohlen, nicht von einem flüchtigen mercurialischen Salze, nicht von der Absorption von Feuchtigkeit herrühren könne; alle diese Meinungen, zeigt er im 25. Abschnitt, werden durch den einfachen Versuch, daß Antimon, mit einem Brennglase calcinirt, gleichfalls Gewichtsvermehrung zeigt, widerlegt. Weßhalb das Zinn bei der Verkalkung nicht in's Unendliche an Gewicht

zunehme, bespricht er im 26. Abschnitt, und erklärt dies dadurch, daß der Kalk einer Sättigung mit Luft fähig sei. L'air espaissi s'attache à la chaux, et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir; vous perdriez vostre peine. Nachdem er nun noch im 27. Abschnitt erörtert hat, warum andere (nicht metallische) Kalke und Asche nicht an Gewicht zunehmen, fragt er sich im 28., in Bezug auf Brun's Beobachtung (Seite 131), ob das Blei gleichfalls diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeige. Er bejaht diese Frage, auf vielfache Erfahrungen gestützt, und vermuthet, in Brun's Versuche mit entgegengesetztem Erfolge möge das angewandte Blei unrein gewesen sein.

Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Ich habe über dieses Werk von Rey hier vollständigere Angaben mitgetheilt, weil es ein Muster ausgezeichneter Untersuchung aus der damaligen Zeit ist, und die erste Annäherung zur bessern Erklärung einer Erscheinung, deren richtiges Verständniß später auf das ganze System der Chemie reformirend einwirkte.

Rey hatte den Einfluß der Luft ausschließlich auf die Verkalkung in Erwägung gezogen; bald nach ihm gab Hooke*) eine Erklärung für die Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung überhaupt. In seiner Micrographia (1665) theilte er die Grundzüge einer Verbrennungstheorie mit, welche indeß so allgemein gehalten ist, daß man daraus weder die Richtigkeit seiner Kenntnisse, was die wichtigsten Einzelnheiten angeht, noch die Versuche, auf welche hin er sich seine Ansichten gebildet haben mag, mit Sicherheit beurtheilen kann. Nach Hooke befindet sich in der Luft eine gewisse Substanz, welche mit der im Salpeter fixirten ähnlich, wo nicht identisch, ist. Diese Substanz hat die Eigenschaft, alle verbrennlichen Körper aufzulösen, aber nur, wenn ihre Temperatur hinlänglich erhöht ist. Diese Auflösung geht alsdann mit solcher Geschwindigkeit vor sich, daß Feuer entsteht, welches seiner Meinung nach eine bloße Bewegungserscheinung ist. Das Product der Auflösung kann luftförmig oder

Hooke's Ansichten.

*) Robert Hooke war 1635 auf der Insel Wight geboren. Er bezog 1653 die Universität Oxford, und wurde hier mit Boyle bekannt, welchem er bei seinen chemischen Untersuchungen behülflich war. 1662 wurde er Mitglied der Royal Society, und 1667 Secretär dieser Gesellschaft. Er starb 1702.

Hooke's Ansichten. flüssig oder fest sein. In dem Salpeter ist jenes Lösungsmittel stark fixirt, so daß in einem gewissen Raume dieses Körpers ungleich mehr davon enthalten ist, als in einem gleichen Raume Luft. Die Verbrennung hört in einem geschlossenen Raume bald auf, sobald nämlich die hierin enthaltene Menge von Lösungsmittel mit verbrennlichem Stoffe gesättigt ist; die Verbrennung aber dauert fort und kann lebhafter gemacht werden bei freiem Zutritt oder vermehrter Zuführung von Luft, d. h. von neuem Lösungsmittel. Hooke versprach, diese Theorie bald weitläufiger zu entwickeln, was indeß nicht geschehen ist. Seine Andeutungen scheinen weniger eine richtige Vorstellung davon, wie die Luft bei der Verbrennung wirkt, einzuschließen, als einer späteren, namentlich in Stahl's Schule eifrig vertretenen, Ansicht vorzugreifen, nach welcher die Luft bei der Verbrennung sich nur passiv verhält, nur zur Aufnahme (nach Hooke zur Auflösung) des Brennbaren dient.

Mayow's Ansichten. Hooke's Ansichten finden sich erweitert bei Mayow*) wieder. Dieser bezeichnet in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669) das Auflösungsmittel, welches Hooke in der Luft und in dem Salpeter annahm und als das die Verbrennung wesentlich Bedingende ansah, als spiritus nitro-aëreus, an das zweifache Vorkommen desselben, in der Luft und in dem Salpeter, erinnernd (vergl. die Ansichten über die Atmosphäre in diesem Theile). Er nahm an, jede Verbrennung sei durch den Zutritt dieses spiritus bedingt; das Erlöschen der Flamme im geschlossenen Raum finde nicht deßhalb statt, weil die vorhandene Luft mit Dämpfen aus dem brennenden Körper übersättigt werde, sondern es trete ein, wenn der in der vorhandenen Luft enthaltene spiritus nitro-aëreus absorbirt sei. Daß ein Körper brenne, dazu gehöre nicht nur, daß er brennbare Theile (Mayow bezeichnete diese noch als particulas sulphureas) enthalte, sondern auch, daß diese bei ihrem Austreten den spiri-

*) John Mayow war 1645 in der Grafschaft Cornwall geboren. Er studirte anfänglich die Rechte, später die Arzneiwissenschaft zu Oxford, und ließ sich als praktischer Arzt in Bath nieder, wo er 1679 starb. Von ihm erschienen 1668 Tractatus duo, de respiratione prior, alter de rhachitide, und 1669 Tractatus quinque medico-physici, 1) de sale nitro et spiritu nitri aëreo, 2) de respiratione, 3) de respiratione fetus in utero et ovo, 4) de motu musculari et spiritibus animalibus, 5) de rhachitide. Gesammelt wurden seine Schriften 1681 als opera omnia medico-physica. (Eine deutsche Uebersetzung durch J. Köllner erschien 1799.)

tus nitro-aëreus vorfinden: ad materiae cujusque sulphureae accen- Mayow's Ansichten. sionem requiritur, ut particulae igneo-aëreae ab aëre aut a nitro, ei prius admixto, suppeditentur. Die Feuererscheinung beruht darauf, daß die particulae nitro-aëreae bei dem Verbrennen, wo sie gebunden werden, in eine heftige Bewegung gerathen: ut particulae nitro-aëreae formam ignis induant, necessarium esse videtur, ut istae cum sale fixo, aut re aliqua alia strictius combinentur; quo eaedem violenter et cum impetu elastico a conjuge sua abruptae, in motum velocissimum concitentur. Die Verbrennung beruht in der Wechselwirkung der schwefligen Partikeln des verbrennlichen Körpers auf die salpetrigen Partikeln der Luft (doch scheinen ihm in dem Feuer, welches durch einen Brennspiegel erzeugt werden kann, die schwefligen Theilchen zu fehlen): Ignis nihil aliud est, quam particularum nitro-aërearum, sulphurearumque, mutuo se commoventium, fermentatio maxime impetuosa. Auch die Verkalkung betrachtet Mayow als eine Wirkung des spiritus nitro-aëreus, und hier spricht er ganz bestimmt aus, daß der Verkalkungsproceß in einer Verbindung dieses spiritus mit dem Metalle beruhe; auch die Gewichtszunahme bei der Verkalkung schreibt er dieser Verbindung zu (richtiger als Rey, welcher sie auf Rechnung einer Absorption der Luft durch den, schon gebildeten, Kalk schrieb): Neque illud praetereundum est, quod Antimonium, radiis solaribus calcinatum, haud parum in pondere augetur, uti experientia compertum est; quippe vix concipi potest, unde augmentum illud antimonii nisi a particulis nitro-aëreis igneisque ei inter calcinandum infixis procedat.

Eine ganz ähnliche Theorie stellte 1671 Willis auf, zunächst zur Willis' Ansichten. Erklärung der thierischen Wärme aus dem Athmungsproceß (vergl. den Abschnitt über die Erkenntniß der atmosphärischen Luft in diesem Theile), aber so gedrängt, daß seine Worte hier wohl eine Stelle verdienen. In seiner Exercitatio de sanguinis incalescentia sive accensione sagt er: Ut flamma accendatur maneatque accensa, libero, et indiscontinuo aëris accessu opus est; idque non solum, ut effluvia vaporosa, flammae suffocationem minantia, foras convehantur et perpetim decedant, attamen longe potius, ut pabulum nitrosum, propter cujusvis rei incendium necessario requisitum, ab aëre suppeditetur: Enimvero omnis ignis sublunaris, ac potissimum flamma, omnino conflatur a particulis sulphureis, e corpore combustibili confertim erum-

Willis' Ansichten. pentibus, atque nitrosis, quae ubique in aëre scatent, iis in occursum datis. Hier ist also eine Art gemischter Theorie, ähnlich wie sie später bei dem Streite zwischen der phlogistischen und der antiphlogistischen Theorie aufgestellt wurde; Willis schreibt die Verbrennung theilweise auf Rechnung des Austretens eines brennbaren Princips aus dem verbrennlichen Körper, theilweise auf Rechnung einer activen Mitwirkung eines Bestandtheils der Atmosphäre. Daß darin salpetrige Theilchen seien, beweißt er wie Mayow.

Boyle's Versuche. Diese richtigeren Erklärungen machten damals keinen Eindruck auf die Chemiker, zum Theil deßwegen, weil aus Versuchen, die mit jenen Erklärungsweisen im engsten Zusammenhange standen, die bedeutendsten Autoritäten ganz andere Folgerungen zogen. So hatte namentlich Boyle Beobachtungen angestellt, welche den Einfluß der Luft auf die Verbrennung und Verkalkung klar darlegten, allein seine vorgefaßte Ansicht über ponderable Feuermaterie ließ ihn das Wichtigste seiner Resultate geradezu verkennen. Die Abhandlungen Boyle's, welche hierauf Bezug haben, wurden schon oben (Seite 122) angeführt. In seinen Versuchen zeigte sich, daß Luft während der Verkalkung absorbirt wird, allein Boyle dachte nicht daran, das Gewicht dieser verschwundenen Luft als die Ursache der Gewichtsvermehrung, die bei der Verkalkung eintritt, anzusehen. Er stellte verschiedene Experimente an, wo er Zinn und Blei über Spirituslampen verkalkte; in einem derselben füllte er eine Unze Blei in eine Retorte, deren Hals er luftdicht verschloß, und erhitzte längere Zeit über der Spirituslampe; eventus hic erat, quod, postquam metallum illud in flamma detentum fuerat per bihorium, sigillato retortae apice fracto, aër externus cum strepitu in eam irruit (indicio sane, vas omnino fuisse integrum), nosque insignem quantitatem plumbi invenimus; septem quippe fuerunt scrupula et amplius in calcem subcaesiam versa, quae una cum metalli residuo iterum appensa cum essent, deprehensum a nobis fuit, lucrum granorum sex hac operatione factum fuisse. Allein Boyle sah in diesem Einströmen von Luft nur den Beweis, daß die Retorte luftdicht verschlossen war, daß die Gewichtszunahme also nur von dem Zutritte der Feuermaterie verursacht sein könne; dasselbe Experiment, welches er anstellte, gab hundert Jahre später die Grundlage einer neuen Theorie der Verkalkung ab, nachdem Lavoisier hinzugefügt hatte, das Gewicht der Retorte mit dem Blei vor dem

Verkalken, nach dem Verkalken vor dem Oeffnen der Retorte und nach demselben zu bestimmen, was Boyle versäumt hatte, und diese Versäumniß allein konnte ihn auf seiner falschen Ansicht bestehen lassen. Boyle erkannte nicht, wie die Luft bei der Verbrennung eigentlich wirkt; obgleich er wohl wußte, daß ohne Zutritt von Luft keine Verbrennung möglich ist, was er besonders in seinen New experiments touching the relation betwixt flame and air (1672) darthat, wo er zeigte, daß in dem luftleeren Raum keine Verbrennung, selbst des Schwefels nicht, stattfindet; obgleich er bemerkt hatte, daß das Blei sich nur da verkalkt, wo es mit der Luft in Berührung ist, von welcher er deßhalb glaubte, sie enthalte einen besondern, von ihm als salinisch bezeichneten Bestandtheil, der zur Verkalkung des Bleies wesentlich mitwirke (vergl. atmosphärische Luft). Uebrigens ist Boyle der Erste, welcher richtig erkannte, daß die Metallkalke (der schweren Metalle) specifischer leichter sind, als die Metalle, aus welchen sie entstehen; eine Wahrheit, welche von mehreren seiner Vorgänger und Nachfolger außer Acht gelassen wurde, indem diese dem verkalkten Metalle ein größeres specifisches Gewicht als dem regulinischen zuschrieben, und die Zunahme des specifischen mit der Zunahme des absoluten Gewichts verwechselten (vergl. Seite 120, 126 und 128). In Bezug auf das eben besprochene Experiment über die Verkalkung des Bleies in einer Retorte sagt Boyle: Adjiciam, me septem illa calcis scrupula examinasse, in aëre et aqua ponderando, ac deprehendisse, ut exspectabam, quod, quamquam gravitas metalli absoluta per flammae particulas firmiter ipsi adhaerentes fuerit adaucta, hoc tamen plumbi et exstinctae flammae aggregatum multum gravitatis suae specificae amiserat.

Boyle's Versuche.

Die Anhänger der phlogistischen Theorie deuten den Einfluß, welchen die Luft auf die Verbrennung und Verkalkung ausübt, in einer Weise, die an die Meinungen der frühesten Alchemisten erinnert. Der Ansicht ähnlich, welche sich Geber und Albertus Magnus über den Proceß der Verkalkung und über die Mittel, sie zu verhindern, gebildet hatten (vergl. Seite 104), ist die Vorstellung Becher's über diesen Gegenstand; auch nach ihm verhält sich die Luft bei der Verbrennung passiv, sie nimmt die entweichenden schwefligen Theile des verbrennenden Körpers auf, mit ihrer Ausschließung wird die Bedingung hinweggenommen, unter welcher diese Theile sich ausscheiden können, und so die Verbrennung und Verkalkung verhindert (vergl. Seite 108 f.). — Ebenso weiß

Becher's Ansichten.

Stahl's Ansichten. Stahl, daß in verschlossenen und von Luft befreiten Gefäßen gar keine Verkalkung stattfinden kann; ferrum, regulus antimonii, cuprum, plumbum, ne stannum quidem, in exacte occluso et pleno vase non comburuntur, sagt er in seinem Specimen Becherianum, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« hebt er hervor, daß selbst der Körper, welchen er nahe als reines Phlogiston betrachtet, der Kienruß, bei abgehaltener Luft nicht verbrenne. Dies beruht nach ihm darauf, daß der Stoff fehlt, an welchen das Phlogiston treten kann, mit dessen Abscheidung aus dem verbrennlichen Körper die Verbrennung und Verkalkung verknüpft ist; aber Stahl hebt ausdrücklich hervor, daß die Luft hierbei keine Verbindung mit dem verbrennlichen Körper eingeht, denn ob die erstere überhaupt eine chemische Verbindung eingehen könne, sei nicht ausgemacht. Nachdem Stahl in dem Specimen Becherianum von den Körpern gesprochen hat, welche brennbare Verbindungen bilden können, meint er: aliter sese habet cum aëre, de quo non ita exquisite constat, an revera, sive mixtiones sive compositiones, ingrediatur. Der Zutritt der Luft bei der Verbrennung sei nothwendig, aber der Antheil, welchen sie daran nehme, sei passiver Art, und könne ebensowohl durch Wasserdampf geleistet werden, mittelst dessen sich gleichfalls die Flamme anfachen lasse: ita ad flammam formandam absolute opus est aëre, aut ad minimum, aëris instar, elastice expanso halitu atque flatu aqueo. Verbrennung mit Feuererscheinung ist nach Stahl nur ein besonderer Zustand des sich ausscheidenden Phlogistons, wenn sich die kleinsten Theilchen desselben in einer raschen Bewegung befinden, die von Stahl als ein motus verticillaris bezeichnet wird. Die Luft wirkt also bei der Verkalkung allgemein, indem sie das entweichende Phlogiston aufnimmt, bei eigentlichen Verbrennungen aber, indem durch sie zugleich den kleinsten Theilchen des Phlogistons der motus verticillaris mitgetheilt wird; das drückt Stahl, nach den Fundamentis chemiae dogmaticae et rationalis, auch so aus: Aër excitat motum aetheris seu flammam, und nur in diesem Sinne heißt die Luft bei ihm auch die Seele des Feuers: Aër ignis est anima; hinc, sine aëre nihil potest accendi vel inflammari.

Boerhave's Ansichten. In ähnlicher Weise erklärte Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) die Nothwendigkeit des Luftzutritts zur Unterhaltung der Verbrennung. Auch nach ihm wirkt hier die Luft nur mechanisch; von allen Seiten sich zudrängend, wirke diese auf den brennbaren Körper so ein, daß alle seine

kleinsten Theilchen in heftige Bewegung und starke Reibung kommen müssen. Boerhave berechnet das Gewicht der Luftsäule, welche auf eine mit verbrennlicher und angezündeter Substanz bedeckte Heerdplatte drückt, und sucht aus dem Flackern des Feuers nachzuweisen, daß diese Luftsäule immer emporgehoben werde und wieder falle, wie ein Hammer auf den Amboß; die hieraus hervorgehende Bewegung und Reibung muß nach ihm so lange mit Feuererscheinung stattfinden, bis alles fein Zertheilbare des brennbaren Körpers zerstört und entfernt ist. — Den Antheil, welchen die Luft an der Verkalkung der Metalle hat, kennt Boerhave, aber er schreibt die Verkalkung der unedlen Metalle an der Luft auf Rechnung gewisser salziger und schwefliger Theile, welche die Metalle angreifen, und an diesen Theilen sei die Luft in verschiedenen Ländern verschieden reich, einen Ueberfluß daran enthalte sie auf den Bermudischen Inseln. Salibus et sulphuribus scatet aër. Nonne plumbum, cuprum, ferrum, ab aëris contactu motuque, assidue et cito, vertuntur in flores, calcem, scobem? hinc in ferruginem, aeruginem, cerussam abeunt? — — In America aër adeo efficax est rodendo, ut tegulas aedium, lapidea corpora, metalla fere omnia consumat; ut Britanni de aëre Bormudensi uno ore testantur.

Boerhave's Ansichten.

So blieb die richtige Erklärung, in welcher Weise die Luft an der Verbrennung und Verkalkung Antheil nimmt, verkannt; in falschen Ansichten erschöpfte man sich, und wenn je einmal ein Chemiker eine richtigere Auslegung des Vorganges andeutete, so blieb seine Meinung unbeachtet. Wo nicht geradezu falsche Erklärungen über diesen Gegenstand gegeben sind, da beschränken sich die Schriftsteller bis zu dem letzten Viertel des 18. Jahrhunderts auf die einfache Angabe der Thatsache, daß Luftzutritt zur Verbrennung nothwendig ist. Die Wirkung der Lufttheilchen auf die brennbaren Bestandtheile eines verbrennlichen Körpers ist es z. B. nach Hales, in seinen Vegetable Staticks (1727), was das Feuer hervorbringt, ohne daß indeß das Wie? angegeben wäre: The action and the reaction of the aereal and sulphureous (phlogistischen) particles is, in many fermenting mixtures, so great, as to excite a burning heat, and in others a sudden flame; and it is, we see, by the like action and reaction of the same principles, in fuel and the ambiant air, that common culinary fires are produced and maintained.

Hales' Ansichten.

Es stimmten also die Chemiker in Bezug auf die Constitution der

Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung.

Metalle und auf die Verkalkung, was zugleich die Theorie der Verbrennung überhaupt in sich einschloß, seit 800 etwa darin überein, daß die Verkalkung der Metalle auf einer Austreibung gewisser Theile beruhe, welche im Anfang bald als schweflige, bald als feuchte bezeichnet werden, bis Stahl die Verkalkung als die Austreibung des Phlogistons hinstellte, und das regulinische Metall als eine Verbindung von Metallkalk und Phlogiston ansehen ließ. Fast allgemein anerkannt wurde sodann nach Stahl, die Luft wirke nur in der Art, daß sie zur Aufnahme des Phlogistons diene, welches, ohne einen solchen es aufnehmenden Körper vorzufinden, nicht aus der verbrennlichen Substanz austreten könne, und nebenbei bringe die Luft noch die feine Zertheilung des Phlogistons und sein Erscheinen im glühenden Zustande hervor. Unbeachtet blieben die Beobachtungen, welche noch eine andere Wirkung der Luft bei der Verkalkung anzudeuten schienen, wie z. B. die Wahrnehmung, welche Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) mittheilte, daß Blei, welches zu Mennige verkalkt ist, bei starker Hitze eine große Menge Luft entweichen läßt; lediglich nach der Annahme, daß nur soviel Metall sich verkalken kann, als Luft vorhanden ist, um das aus dem Metall in der Hitze entweichende Phlogiston aufzunehmen, wurden die Versuche von Beccaria (1759) erklärt, daß Zinn und Blei, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, um so mehr Kalk geben, je größer der übrige leere Raum in den Gefäßen noch war. Keinen Anstoß nahm man an der Erscheinung, daß der Metallkalk, der Bestandtheil, schwerer wiegt, als das Metall, die Verbindung, in welche der erstere eingeht. Das Factum der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den Chemikern immer noch bald mit der Annahme eines Zutritts von Feuermaterie, nach Becher, Boyle und Lemery (Seite 121 ff.), oder eines hypothetischen, nicht näher bezeichneten, Stoffs aus der Luft, wie von Boerhave, Hales (Seite 128 und 127), u. A., bald durch Verwechselung des specifischen Gewichts mit dem absoluten, wie von Stahl's Schülern (Seite 128), zu erklären gesucht; nur die von Rey und Mayow angedeutete Erklärung, durch Annahme einer Luftabsorption, fand damals keine Vertreter. Viele Chemiker gegen 1770 bekümmerten sich gar nicht um die Erklärung dieser Erscheinung, welche noch stets nur als eine zufällige, aber jede Verkalkung begleitende, angesehen wurde; alle metallischen Substanzen, meint Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), haben die Eigenschaft, nach der Verkalkung 10 bis 12 Procent schwerer zu wiegen, und ebenso, wie man diese

Mißachtung der Gewichtsverhältnisse.

Gewichtszunahme irrthümlich bei allen Metallen für nicht wesentlich verschieden hielt, betrachtete man sie auch als unerheblich für die Theorie der Verkalkung. Die Verbrennung und Verkalkung konnten die Chemiker nach ihrer Theorie erklären, und das genügte ihnen als Chemikern; die Gewichtsverhältnisse, welche dabei vorkommen, zu untersuchen, wurde als nicht in ihr Gebiet gehörig betrachtet; den Physikern überließ man es, eine Erklärung dafür zu geben, wie ein Körper ein größeres Gewicht zeigen kann, wenn er einen Bestandtheil verloren hat, wie ein Körper überhaupt wechselndes Gewicht zeigen kann. Für um so unerheblicher galt damals die Beachtung der Gewichtsverhältnisse und die Untersuchung, inwiefern sie mit einer Theorie übereinstimmen, als das Gewicht überhaupt für etwas Veränderliches gehalten wurde; in Bezug auf Verkalkung und Reduction der Metalle namentlich stand lange die Ansicht fest, wenn man ein gegebenes Gewicht Metall calcinire und wieder reducire, so erhalte man in der letzten Operation nie die ganze anfänglich angewandte Quantität Metall wieder. Dies hatten schon N. Lemery (Seite 123), Stahl (Seite 127) u. A. behauptet, und Macquer betrachtete es noch 1778 als eine außer allem Zweifel stehende Thatsache. Mit dieser Ueberzeugung von der Veränderlichkeit des Gewichts mußte aber natürlich auch die verbunden sein, eine genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse könne nicht zur Entscheidung über die Theorie der Verbrennung und Verkalkung hinzugezogen werden; die ersteren Erscheinungen überließen also die Chemiker ganz den Physikern, welche ihrerseits nichts damit zu machen wußten, und erst bei der Bekämpfung der Phlogistontheorie durch einen Gelehrten, wie Lavoisier, der zugleich ein geschickter Chemiker und ein gründlicher Physiker war, suchten die Anhänger des phlogistischen Systems für die Gewichtszunahme bei der Verkalkung physikalische Erklärungen zu geben, welche unglücklich genug ausfielen, wie wir weiter unten ausführlicher sehen werden.

Mißachtung der Gewichtsverhältnisse.

Ueberblicken wir die Ansichten der bedeutendsten Vertreter der Phlogistontheorie um 1770, so finden wir in Bezug auf Verbrennung, Verkalkung und Constitution der Metalle folgende Meinungen besonders beachtet.

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

Verbrennung und Verkalkung ist Ausscheidung des Phlogistons aus einem verbrennlichen (phlogistonhaltigen) Körper. Das Phlogiston ist ein Grundstoff, der im vollkommen isolirten Zustande nicht darzustellen ist; was man als mehr oder weniger reines Phlogiston betrachtete, werde ich

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

unten zusammenstellen, wo ich über die Bekämpfung der Phlogistontheorie zu berichten habe, während welcher die isolirte Darstellung des Phlogistons besonders gesucht wurde. Große Undeutlichkeit herrschte bei den meisten Chemikern jener Zeit darüber, in welchem Zusammenhange das Phlogiston mit der Feuererscheinung bei seiner Ausscheidung steht, indem einige das Feuer nur als eine Qualität des Phlogistons, andere als eine damit der Substanz nach verwandte Materie betrachteten. Wallerius namentlich hielt das Phlogiston für wahre Feuermaterie; auch Macquer, welcher noch zudem das Licht damit identificirte, aber auch glaubte, das Phlogiston lasse sich auch unrein und dann im nicht glühenden Zustande abscheiden. Den Sinn der Deductionen, welche zu jener Zeit über das Verhältniß zwischen Feuer und Phlogiston gemacht wurden, im Auszug wieder zu geben, gelingt mir nicht; lauter unbestimmte und schwankende Ansichten lassen sich nicht in kurzen Sätzen ausdrücken; auf einige bestimmtere Aussprüche werde ich gleich nachher zurückkommen, die erst mit Berücksichtigung von Thatsachen gegeben wurden, welche von der eigentlichen Phlogistontheorie nie anerkannt wurden.

Daß der Gehalt an Phlogiston in einem verbrennlichen Körper mit der Farbe desselben in bedingendem Zusammenhange stehe, wird von Vielen noch angenommen; wir sahen oben, daß schon Albertus Magnus (Seite 99) und Basilius Valentinus (Seite 100) die Farbe eines Metalls von seinem Gehalt an schwefligen (verbrennlichen) Theilen abhängig sein ließen.

Einige waren auch noch der Ansicht, in den Metallen sei außerdem ein mercurialischer Grundstoff enthalten (vergl. Seite 100 ff.), ohne daß jedoch dieser Bestandtheil zu jener Zeit noch besonders berücksichtigt wird.

Die Abscheidung des Phlogistons bei der Verbrennung läßt durch den Rückstand erkennen, mit welchen Substanzen dasselbe in dem verbrennlichen Körper enthalten gewesen war. Daß es in den Metallen sich mit Kalken in Verbindung befindet, wird auf diese Art erkannt.

Ansichten über die Metallkalke.

Ueber die Natur der Metallkalke hatten die Anhänger der Phlogistontheorie um 1770 bis 1780 sehr abweichende Ansichten.

Alle stimmten überein, daß diese Metallkalke, die erdigen Bestandtheile der Metalle, verschieden sind, aber Einige glaubten, dies beruhe nur darauf, daß man die Calcination nicht vollkommen ausführen könne, daß immer noch etwas Phlogiston dem erdigen Bestandtheil anhänge. In dem ver=

Ansichten über die Metallkalke.

schiedenen Verhältniß des Rückhaltes an Phlogiston zu dem erdigen Bestandtheil des Metalls sahen mehrere Chemiker, und namentlich Macquer, die Ursache der Verschiedenheit der Metallkalke, und diese glaubten, mit einer vollständigen Austreibung des Phlogistons wäre wahrscheinlich die Ausziehung eines und desselben erdigen Bestandtheils aus allen Metallen verbunden.

Andere glaubten, die Metallkalke seien nicht in Rücksicht auf die noch in ihnen enthaltene Menge Phlogiston verschieden, sondern sie seien wesentlich verschieden, und zwar seien sie Verbindungen aus denselben entfernteren Bestandtheilen in verschiedenen Verhältnissen. So stellte Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) die Ansicht auf, die Metalle bestehen aus Zerstörbarem durch Feuer (Phlogiston), was Wenzel als den auflösenden Bestandtheil des Metalls, auch wohl als Schwefel oder Phosphor unterscheidet, und aus Feuerbeständigem (Metallkalk), welches der Inbegriff der bindenden Bestandtheile sei. Das Feuerbeständige in den Metallen sei aber eine Zusammensetzung aus drei Principien, welche als färbende Erde, talgähnliche Erde, und Salz bezeichnet werden. Die erstere sei das Element, welches den Metallkalken die Fähigkeit gebe, Glasflüsse zu färben; sie mangele in dem Zinn- und Zinkkalk. Die talgähnliche Erde und das Salz aber, für welche der damit verbundene Begriff sich nicht kurz wiedergeben läßt, seien als Bestandtheile in allen Metallen enthalten.

Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

Noch andere Chemiker betrachteten den feuerbeständigen Antheil der Metalle, die Kalke, geradezu als einfache Körper, ohne sich in solche Speculationen über ihre Zusammensetzung oder etwaige Identität, wie die im Vorhergehenden erwähnten, einzulassen. Diese letztere Ansicht vertrat zu jener Zeit hauptsächlich Bergman, welcher zugleich der Erste war, der den relativen Gehalt der verschiedenen Metalle an Phlogiston zu ermitteln suchte. Das Princip, auf welches er diese Untersuchung gründete, haben wir bereits im II. Theile, Seite 362, kennen gelernt; es ist hier der Ort, einiges Nähere über die Resultate anzugeben.

Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.

Nach Bergman's Versuchen werden aus einer neutralen Silberlösung 100 Gewichtstheile Silber durch 135 Gewichtstheile Quecksilber ausgefällt, welche letztere an der ersteren Stelle in die Auflösung übergehen. In diesen Quantitäten der beiden Metalle muß gleichviel Phlogiston enthalten sein; setzen wir die in einer gewissen Quantität Silber enthaltene Menge Phlogiston = 100, so muß hiernach dieselbe Quantität Quecksilber

Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.

eine Menge Phlogiston, welche durch $\frac{100.100}{135} = 74$ gegeben ist, enthalten. So bestimmte er für mehrere Metalle ihren relativen Gehalt an Phlogiston, auch den absoluten glaubte er, auf sehr ungewisse Annahmen gestützt, finden zu können; ich theile einige seiner Angaben in letzterer Form mit, da sie seine Resultate in ersterer Beziehung einschließen. Nach ihm sind enthalten in 100 Kupfer 2,12 bis 2,34, Zink 1,33, Zinn 0,83, Silber 0,73, Quecksilber 0,54 bis 0,58, Wißmuth 0,42 bis 0,47, Blei 0,31 bis 0,34 Phlogiston.

Bekämpfung der Phlogistontheorie.

Aber zu jener Zeit (1782), wo Bergman mit solcher Bestimmtheit Angaben über die Zusammensetzung der Metalle und über ihren Phlogistongehalt machte, war die ganze Annahme, daß die Metalle wirklich diese Zusammensetzung haben, schon heftig angegriffen. Von 1772 an wurde die Erscheinung der Luftabsorption bei der Verkalkung wiederholt und genauer beobachtet, und bald wurde gefolgert, daß Verbrennung und Verkalkung nicht auf der Ausscheidung des Phlogistons aus dem verbrennlichen Körper, sondern auf der Vereinigung des verbrennlichen Körpers mit einem Bestandtheil der Atmosphäre, dem Sauerstoff, beruhe. Priestley, Bayen, Lavoisier, Scheele waren es besonders, welche damals Experimente über diesen Gegenstand anstellten; Lavoisier allein zog aus den Resultaten dieser Versuche die Schlußfolgerungen, welche bald als richtig anerkannt wurden, und mit deren Annahme der Sturz der phlogistischen Theorie verbunden war.

Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung.

Priestley beschrieb in seinen Observations on different Kinds of Air (1772) mehrere Versuche, nach welchen Luft verschwindet, wenn man in abgeschlossenen Räumen Zinn und Blei verkalkt. Allein er betrachtete in keiner Weise die Luftabsorption als die Verkalkung oder die dabei stattfindende Gewichtszunahme bedingend; die Verkalkung erklärte er sich nach der phlogistischen Theorie, die Gewichtszunahme beachtete er nicht.

Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

In demselben Jahre begann Lavoisier seine Arbeiten über diesen Gegenstand. Es sind diese für den Totalzustand unserer Wissenschaft von so großer Wichtigkeit, daß sie bereits im I. Theil, Seite 305 bis 311, besprochen werden mußten. Ich will zu dem dort Gesagten hier nur noch einige nähere Angaben über die allmälige Ausbildung von Lavoisier's Ansichten und über den Zusammenhang seiner Untersuchungen mit denen anderer Chemiker nachtragen.

Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

In seiner ersten Mittheilung, welche Lavoisier über die Verbrennungstheorie machte (in der Note, welche er 1772 bei der Akademie niederlegte), hob er als die eigentliche neue Entdeckung hervor, daß Schwefel und Phosphor bei der Verbrennung Gewichtszunahme zeigen. In der That war diese Erscheinung bisher nur für die Verkalkung der Metalle constatirt worden. Als weitere Entdeckung berichtet er gefunden zu haben, daß die Gewichtszunahme bei Schwefel und Phosphor von der Absorption einer großen Menge Luft herrühre, welche sich mit den Dämpfen jener verbrennlichen Substanzen verbinde. Die Ursache der Gewichtsvermehrung bei Verbrennung des Schwefels und Phosphors scheine ihm dieselbe sein zu müssen, welche auch bei der Verkalkung von Metallen thätig sei, und in der That habe sich aus Bleiglätte bei ihrer Reduction eine große Menge Luft entwickelt.

Soviel sich aus der kurzen Mittheilung Lavoisier's entnehmen läßt, waren also seine Kenntnisse über die Verbrennung und Verkalkung damals (1772) folgende: Inwiefern das Phlogiston dabei wirksam ist, erörtert er nicht; hingegen spricht er geradezu aus, daß die dabei stattfindende Gewichtszunahme von Luftabsorption herrühre. Unentschieden bleibt auch, ob er die Verbrennung als wesentlich auf dieser Luftabsorption beruhend ansah, oder ob er die letztere nur als einen begleitenden Umstand betrachtete; in diesem Falle wäre seine damalige Ansicht mit der von Rey (Seite 132) übereinstimmend. Endlich glaubte Lavoisier damals, die atmosphärische Luft werde ganz, nicht nur ein Theil derselben, bei der Verbrennung absorbirt, und als die Luft, welche im Bleikalk enthalten sei, scheint er sogar die Kohlensäure zu betrachten, welche sich ihm bei der Reduction der Bleiglätte (mit kohlehaltigen Substanzen) ergeben hatte.

Diese Ansichten bedurften also noch mancher Verbesserungen. Die nächsten Arbeiten, welche die Hauptsache bestätigten und zur Berichtigung der Verbrennungstheorie beitrugen, wurden 1774 bekannt. Lavoisier setzte in diesem Jahre außer Zweifel, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung dem Gewicht der absorbirten Luft genau gleich ist. In demselben Jahre wurde die frühere Ansicht, wonach Reduction der Metalle auf Zuführung von Phlogiston beruhe, durch Bayen*) erschüttert, welcher zeigte,

Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

*) Pierre Bayen war 1725 zu Chalons sur Marne geboren; er erlernte die Pharmacie zu Paris, wo er sich bald so auszeichnete, daß ihm die In-

Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

daß Quecksilberkalk sich durch bloße Temperaturerhöhung, ohne Zusatz von phlogistonhaltigen Substanzen, reduciren lasse, wobei eine Luftentwickelung statt habe. Das entstehende regulinische Quecksilber wiege weniger, als der angewandte Quecksilberkalk; dieser Gewichtsverlust entspreche dem Gewichte der sich entwickelnden Luft. Bayen schloß hieraus, daß man entweder die Lehre vom Phlogiston sehr einschränken, oder zugeben müsse, der Quecksilberkalk sei kein wahrer Kalk, oder es gebe Kalke, welche ohne Zutritt von Phlogiston reducirt werden können.

Widerlegung der phlogistischen Theorie durch Lavoisier.

Die Entdeckung des Sauerstoffgases, welche gleichfalls 1774 durch Priestley geschah und Lavoisier'n bekannt wurde, leitete den Letztern endlich dazu, die Verbrennung nur als die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff zu betrachten; nach mehreren Untersuchungen über die Verbrennung einzelner Substanzen (vergl. S. 306 bis 311 im I. Theile) entwickelte er diese Ansichten in einigen größeren Abhandlungen »über die Verbrennung« (1778) und »über das Phlogiston« (1783); er widerlegte hier die Annahme eines besondern Principes der Verbrennlichkeit, und begründete eine neue Theorie über die Constitution der Metalle und der anderen verbrennlichen Körper. Während Stahl diese als Phlogistonverbindungen angesehen hatte, welche bei der Verbrennung sich zerlegen, betrachtete Lavoisier die Metalle, den Schwefel, den Phosphor, die Kohle als unzerlegbare Substanzen, welche bei der Verbrennung eine Verbindung (mit Sauerstoff) eingehen.

Vertheidigung der Phlogistontheorie.

Lavoisier's Ansichten fanden bald Beachtung, aber zunächst auch vielfachen Widerspruch, wenn gleich einzelne der wichtigsten Erscheinungen, auf welche diese Ansichten gegründet waren, auch von einigen Anhängern der phlogistischen Theorie bestätigt wurden. So bewies namentlich Scheele in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« 1777, daß das Sauerstoffgas

---

spection der Feld-Apotheken des französischen Heeres während des siebenjährigen Krieges übertragen wurde. Nachher widmete er sich ausschließlich der Chemie, und führte namentlich eine größere Arbeit über die Mineralquellen Frankreichs aus. Er war Mitglied des Nationalinstitutes, und starb 1797. Gemeinschaftlich mit Rouelle und Charlard publicirte er 1781 Recherches chymiques sur l'étain, faites et publiées par ordre du gouvernement; seine anderen Abhandlungen finden sich in dem Journal de Physique und den Annales de Chimie.

bei der Verbrennung verschwindet, und daß bei der Reduction der edlen Metalle Sauerstoff frei wird (vergl. den Abschnitt über Sauerstoff in diesem Theile). Heftig bekämpft wurde aber Lavoisier's System von den meisten der bisherigen Autoritäten in der Chemie, welche unfähig waren, sich von dem so lang gehegten Begriffe des Phlogistons auf einmal loszureißen und sich mit einer ihnen ganz neuen Untersuchungsweise, der quantitativen, zu befreunden. Macquer erklärte sich von Anfang an dagegen, ebenso Baumé, Demachy und Guyton de Morveau, besonders heftig aber bestritt fortwährend die neueren Ansichten de la Metherie *), welcher als Redacteur der damalig bedeutendsten naturwissenschaftlichen Zeitschrift in Frankreich, des Journal de Physique, eine nicht geringe Autorität ausübte. In England erklärten sich Watson, Priestley, Kirwan, in Schweden Bergman und Scheele gegen die antiphlogistische Theorie; in Deutschland fand Stahl's Lehre an allen Chemikern Vertheidiger. Erst gegen das Jahr 1790 änderte sich die Meinung der Chemiker im Allgemeinen; ich werde weiter unten, bei Betrachtung des Sieges der antiphlogistischen Theorie, die ersten Anhänger derselben und den Uebertritt ihrer bedeutenderen Gegner zu ihr ausführlicher besprechen. Hier wollen wir zunächst betrachten, in welcher Weise die Anhänger des phlogistischen Systems dieses gegen Lavoisier's Reform zu vertheidigen suchten.

Die Anhänger der phlogistischen Theorie versuchten dieses, entweder indem sie die Erfahrungen, auf welche Lavoisier sein System gegründet hatte, leugneten, oder indem sie sie auf eine Lavoisier's Art entgegengesetzte zu erklären suchten, oder indem sie seiner Erklärungsweise lediglich Einwürfe machten, um sie mindestens als ebenso unvollkommen wie die Phlogistontheorie erscheinen zu lassen, oder endlich indem sie Erklärungen aufzufinden sich bestrebten, in welchen Lavoisier's Ansichten mit den Lehren der Phlogistontheorie vermittelt seien.

---

*) Jean Claude de la Metherie war 1743 zu Clayette bei Maçon geboren. Er widmete sich der Medicin, beschäftigte sich aber hauptsächlich mit der Chemie, der Physik und der Naturgeschichte. Er starb 1817. Die Redaction des Journal de Physique führte er seit 1785; von seinen anderen zahlreichen Schriften nennen wir hier nur als der Chemie angehörig seinen Essai sur l'air pur (Sauerstoffgas; 1785), und seine Bearbeitung von Bergman's chemischem Mineralsystem, welche 1792 unter dem Titel Sciagraphie minérale erschien.

Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's.

Die erstere Richtung, nämlich die Fundamentalversuche des Lavoisier'schen Systems zu leugnen, wurde am frühesten und am erfolglosesten versucht. Ich kann hier nicht alle Einzelnheiten aufführen, wie weniger geschickte Chemiker als Lavoisier andere Resultate in ihren Versuchen erhielten als dieser; wie bestimmt mitunter die Widersprüche waren, mag man aus Baumé's Versicherung (1776) ersehen, daß sich der Quecksilberkalk gar nicht durch die bloße Hitze reduciren lasse, sondern daß er dabei unverändert sublimire, aus Gren's Angabe (1790), welcher gefunden zu haben glaubte, daß der rothe Quecksilberkalk, wenn er in offenen Gefäßen calcinirt worden sei, bei seiner Reduction in verschlossenen Gefäßen keine Spur von Sauerstoff entwickele, und daß überhaupt in keinem frisch bereiteten Metallkalke Luft enthalten sei, sondern nur in länger aufbewahrtem. Solche Widersprüche gegen die Resultate gut angestellter Versuche konnten indeß nie einen nur irgend anhaltenden Einfluß haben; viele Chemiker suchten deßhalb, statt die neueren Experimente über Verbrennung und Verkalkung zu bestreiten, sie nur anders als Lavoisier, und zwar mit den Grundsätzen der phlogistischen Theorie im Einklang, zu erklären.

Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten.

Diese Erklärungen der Phlogistiker nahmen sich vorzüglich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle zum Gegenstand, und zwar suchte man hier zuerst lediglich zu zeigen, daß diese Erscheinung statthaben könne, ohne daß die Phlogistontheorie dadurch gestürzt werde. Man sah fast allgemein hier ganz ab davon, daß bei der Verkalkung Luft absorbirt wird; man suchte nur einen Begriff dafür zu geben, wie ein Körper (ein Metall) schwerer werden kann, wenn er einen Bestandtheil (das Phlogiston) verliert.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Diese Bestrebungen führten die Anhänger der alten Phlogistontheorie, welche sich zu keiner Concession zu Gunsten der neueren Ansichten verstehen wollten, auf die berüchtigte Annahme, das Phlogiston sei ein mit negativer Schwere begabter Körper; wie andere Stoffe eine Anziehung gegen die Erde hin zeigen, so habe das Phlogiston ein Bestreben, sich von der Erde weg zu entfernen; verbinde man also Phlogiston mit einem Körper von bestimmtem Gewichte, so gravitire dieser jetzt weniger gegen die Erde nach Maßgabe des ihm zugesetzten Phlogistons; er werde absolut leichter.

Diese Theorie ist nicht ganz so aus dem Stegreif bei der Vertheidigung der Phlogistontheorie aufgestellt worden, wie es gewöhnlich angenommen wird; sie ist weiter nichts als der letzte Sprößling der alten philosophischen Ansichten über das Feuer als Element, und zugleich die Frucht der verworrenen

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Ideen, welche man über das Verhältniß zwischen Feuermaterie und Phlogiston hatte. Das Feuer galt schon den älteren Philosophen als diejenige Substanz, welche, an und für sich ihre Stelle am weitesten von der Erde weg, noch über dem Aether, einnehmend, auch ein Bestreben habe, sich von der Erde weg zu entfernen; in demselben Sinne betrachteten es die Scholastiker als ein absolut leichtes Element (vergl. Theil II., S. 271). Die Erklärung des Cardanus, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, weil sie dabei die himmlische Wärme, das reine Feuerelement, verlieren (vergl. S. 119), gründete sich schon auf die Annahme einer absoluten Leichtigkeit der Feuermaterie, und Rey bestritt deßhalb schon (vergl. S. 131), daß es überhaupt einen absolut leichten oder negativ schweren Körper gebe. — Unter den Phlogistikern betrachteten nun viele (vergleiche Seite 142) das Phlogiston als eine dem Elementarfeuer entsprechende Substanz, und die Verbrennung als eine Abscheidung des letztern, wenn gleich Stahl sich gegen diese Vermengung der Begriffe ausgesprochen hatte (vergleiche Seite 112). Stahl's nächste Nachfolger erklärten sich zwar offen dagegen, dem Feuer, wenn man es als einen Bestandtheil der Körper betrachten wolle, eine absolute Leichtigkeit in dem oben angegebenen Sinne beizulegen (Juncker z. B. thut es geradezu in seinem Conspectus chemiae, 1730); aber die Leichtigkeit, mit welcher durch eine solche Annahme die Gewichtsverhältnisse bei der Verkalkung sich erklären lassen, verführte doch bald viele Chemiker dazu. So schrieb schon H. Th. Scheffer in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1757 dem Phlogiston negative Schwere zu, und derselben Annahme bediente sich der Dijoner Akademiker Chardenon 1769, also ehe die Phlogistontheorie ernstlich bestritten wurde, um die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung zu erklären. Eine hauptsächliche Stütze gewann diese Hypothese an Guyton de Morveau, welcher mittelst ihrer in seinen Digressions academiques (1772) für jene Erscheinung eine Theorie zu geben suchte. Seine Ansicht hat das Eigenthümliche, daß nach ihr das Phlogiston nicht als eine absolut leichte, sondern nur als eine relativ leichte betrachtet wird; die specifische Schwere desselben sei nämlich geringer als die der Luft. Um anschaulich zu machen, wie durch den Zutritt des Phlogistons zu einem Metallkalke (bei der Reduction) das Gewicht des letztern sich vermindern kann, giebt Guyton de Morveau folgendes Gleichniß. Man bringe an einen Waagebalken zwei Würfel Blei, die sich beide unter Wasser befinden und gleich schwer sind;

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

befestigt man jetzt an dem einen Würfel von Blei ein Stück Kork, so steigt dieser Würfel, er wird leichter, als der andere, obgleich man mit ihm noch etwas verbunden hat. Was der Kork hier in Beziehung zum Wasser ist, das ist das Phlogiston in Beziehung zu der Luft; sein Zutritt läßt die Körper mit geringerer Schwere erscheinen. Guyton beachtete hier nicht, daß in dem Beispiele mit dem Blei das Volum durch das Zufügen des Korks vermehrt wird, daß aber bei der Reduction, der vermeintlichen Zufügung von Phlogiston, das Volum vermindert wird, sofern das entstehende Metall weniger Raum einnimt als der angewandte Metallkalk, und dieser Irrthum wurde bald erkannt, wobei es sich denn nicht bestätigte, was Macquer 1778 von Guyton's Theorie rühmte, »daß sie in einer Art vorgetragen sei, welche auf die fähigsten Köpfe Eindruck machen müsse«. Guyton selbst nahm bald, bei seinem Uebergang zu dem antiphlogistischen Systeme, seine Ansicht zurück. Mit der meisten Hartnäckigkeit wurde die Hypothese von der absoluten Leichtigkeit des Phlogistons in Deutschland vertheidigt, und namentlich Gren *) suchte seit 1786 zu zeigen, daß man ihm eine negative Schwere beilegen müsse, wobei er sich vorzüglich auf die Versuche eines Engländers Fordyce berief, wornach Eis mehr wiegen solle, als das aus ihm entstehende Wasser; den Wärmestoff aber, welcher

*) Friedrich Albert Carl Gren war 1760 zu Bernburg geboren, der Sohn eines aus Schweden stammenden Hutmachers. Ursprünglich zum Studium der Theologie bestimmt, widmete er sich der Pharmacie, als ihm der Tod seines Vaters 1775 die zum Studiren nöthigen Hülfsmittel entzog. Er erlernte die Apothekerkunst in Bernburg, und conditionirte 1779 und 1780 in Offenbach und Erfurt. 1782 bezog er die Universität Helmstädt, um Arzneiwissenschaft zu studiren, und setzte dies Studium von 1784 an zu Halle fort, wo er 1786 in der Medicin, 1787 in der Philosophie als Doctor promovirte. In dem letztern Jahre wurde er hier zum außerordentlichen, 1788 zum ordentlichen Professor der Naturwissenschaften ernannt. Er starb 1798. — Sein »Grundriß der Naturlehre« erschien zuerst 1788 (nach seinem Tode wurde die 4. Auflage von Karsten 1801, die 5. von Fischer 1808 herausgegeben); sein »Handbuch der gesammten Chemie« zuerst 1787—1796, (die 3. Auflage gab Klaproth 1806—1807 heraus); von seinem »Grundriß der Chemie« die erste Abtheilung 1796 (die Fortsetzung gab Karsten 1800, die 3. Auflage Bucholz 1809 heraus). Das »Journal der Physik« gab er von 1790 bis 1794 heraus, und setzte es von 1795 bis 1798 als »Neues Journal der Physik« fort. 1798 gründete er die »Annalen der Physik«, welche nach ihm Gilbert herausgab, und seit 1825 Poggendorff fortsetzt.

hiernach absolut leicht sei, betrachtete Gren als den Hauptbestandtheil des Phlogistons, in welchem außerdem noch Lichtstoff enthalten sei. Dieser Ansicht traten mehrere Chemiker bei, so z. B. Wiegleb noch 1791. Aber in Deutschland wurde die Unhaltbarkeit derselben gleichfalls bald eingesehen; auch die Mathematiker nahmen sich hier der Sache an, und obgleich einige von ihnen, z. B. K. Chr. Langsdorff, die Beilegung einer negativen Schwere von ihrem Standpunkte aus zu rechtfertigen suchten, zeigten andere, namentlich J. T. Mayer und Fr. Hindenburg, die Unzulässigkeit derselben mit siegreichen Gründen. Gren selbst mußte 1791 diesem letztern Urtheil beistimmen.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Andere Anhänger der Phlogistontheorie bestrebten sich, diese zu vertheidigen, indem sie einige der Einwürfe zu erledigen suchten, mit welchen Lavoisier ihr System bekämpfte, und indem sie außerdem dem Lavoisier'schen System Einwürfe machten. In diesen Beziehungen sind zwei Punkte hauptsächlich wichtig geworden; Lavoisier wandte den Phlogistikern ein, daß sie in ihren Erklärungen ein ganz hypothetisches, nicht darstellbares, Wesen interveniren lassen; die Phlogistiker suchten also das Phlogiston direct nachzuweisen, und verschiedene Chemiker glaubten es in verschiedenen Substanzen, zuletzt die meisten im Wasserstoff, zu finden; mit der Annahme dieser letztern Ansicht verband sich bei den Phlogistikern der Einwurf gegen die Anhänger des Lavoisier'schen Systems, daß diese damals (bis zu 1783) nicht erklären konnten, wie sich Metalle bei ihrer Auflösung in Säuren verkalken, wenn hierbei eine Wasserstoffgasentwickelung stattfindet, und woher in diesem Falle der Wasserstoff stamme. — Diese beiden Punkte, welche zur Erledigung des Streites über das Phlogiston Vieles beitrugen, haben wir jetzt genauer durchzugehen.

Versuche zur Darstellung des Phlogistons, und Einwürfe gegen Lavoisier aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Indem Stahl die gröberen Begriffe, daß ein vorzüglich brennbarer Körper, der Schwefel, die Ursache der Brennbarkeit aller verbrennlichen Substanzen sein solle, vollends beseitigte, hütete er sich wohl, einen ähnlichen Fehler zu begehen wie seine Vorgänger, und einen bestimmten brennbaren Körper mit dem Principe der Brennbarkeit zu identificiren. Niemals giebt er an, das Phlogiston vollkommen isolirt erhalten zu haben; er macht nur Körper namhaft, in welchen es vorzugsweise reichlich enthalten sei; am reinsten glaubte er es im Ruß aus Oelen darstellen zu können (vergl. S. 113). Später glaubten andere Chemiker, daß es in einigen Substanzen in noch reinerer Gestalt auftrete, Macquer z. B. hielt die Dämpfe sehr langsam

verbrennender Kohlen (Kohlenoxydgas) für »ziemlich freies, reichliches und einfaches Phlogiston«. Am wichtigsten aber, und am vollständigsten durchgeführt wurde die Ansicht, daß das Phlogiston mit dem Wasserstoffgas identisch sei, und die hierauf gegründete Erklärung der Verkalkung durch Säuren.

Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Daß die Säuren auf die Metalle eine ähnliche Wirkung ausüben, wie das Feuer, war von einigen derselben schon früher erkannt, namentlich von der Salpetersäure. Schon Raymund Lull vergleicht die Einwirkung der Salpetersäure und des Königswassers geradezu mit der des Feuers; haec aqua dicitur aqua ignis, quia comburit et cremat aurum et argentum melius, quam ignis elementalis facere potest, sagt er in seinem Testamentum; er nennt hier auch die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle geradezu calces, die Salpetersäure selbst heißt bei ihm auch aqua calcinativa. — Ebenso bezeichnet Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle: Mercurium et Martem calcinat, convertit in calces. Auch in dem 14. Jahrhundert kommt diese Bezeichnung noch häufig vor; so wird in der Practica des Odomar (um 1450) das Königswasser aqua calcinationis omnium metallorum genannt. Diese Analogie zwischen den Wirkungen des Feuers und der Säuren auf die Metalle wurde später weniger berücksichtigt; bei der Begründung des phlogistischen Systems erklärte Stahl nur die Verkalkung durch Feuer, nicht die durch Säuren vor sich gehende; während er für die erstere annahm, es habe dabei eine Ausscheidung des in dem Metall enthalten gewesenen Phlogistons statt, glaubte er, daß bei der Einwirkung der Säuren das Phlogiston keineswegs ganz abgeschieden werde; denn er nahm an, die Säuren verbinden sich nicht mit den vom Phlogiston befreiten Metallkalken (vergl. über die Constitution der Salze Seite 78 f.). Was das Aufbrausen, was die Entwickelung von Wasserstoffgas angeht, so fanden diese Erscheinungen damals wenig Beachtung. Allein später wurde dargethan, daß sich eine Säure nie mit einem Metalle als solchem, sondern nur mit dem Metallkalke desselben vereinigt. Es warf sich hierbei natürlich die Frage auf, was aus dem Phlogiston des Metalles wird, wenn eine Säure aus dem letztern den Metallkalk an sich zieht. Diese Frage beantworteten die Anhänger der phlogistischen Theorie, indem sie das bei der Lösung von Metallen in Säuren sich entwickelnde Wasserstoffgas für das freiwerdende Phlogiston selbst hielten.

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

Schon 1700 erklärte N. Lemery das bei der Auflösung von Eisen

in Schwefelsäure entweichende Gas für den schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Metalles (vergl. bei Wasserstoff). Im Zusammenhange mit dem ganzen phlogistischen Systeme wurde indeß das Wasserstoffgas als Phlogiston erst von Cavendish betrachtet, dem ersten Chemiker, welcher dieses Gas genauer untersuchte. Ich habe in dem I. Theil, Seite 232, seine Meinungen über diesen Gegenstand mitgetheilt. Aber vorzüglich wurde diese Ansicht durch Kirwan *) verbreitet, der deßhalb auch im Allgemeinen als ihr Begründer angesehen wird. Kirwan entwickelte die Gründe dafür 1781 in seinen Experiments and Observations on the specific Gravities and attractive Powers of various saline Substances, und in den Fortsetzungen, welche er hierzu noch 1782 und 1783 folgen ließ. Er sah hier das Wasserstoffgas, oder wie es damals genannt wurde, die leichte entzündbare Luft, als Phlogiston an, welches durch latente Wärme in den gasförmigen Zustand übergegangen sei; in den Metallen ist nach ihm Metallkalk und Wasserstoff (Phlogiston) enthalten; letzterer wird frei, wenn das Metall gelös't wird und sich die Säure mit dem Metallkalke verbindet; er entwickelt sich entweder isolirt im Gaszustande, oder er verbindet sich mit einem Theile der zur Lösung angewandten Säure und phlogistisirt sie; er bildet im letztern Falle mit Schwefelsäure z. B. phlogistisirte Schwefelsäure (schweflige Säure), mit Salpetersäure phlogistisirte Salpetersäure (salpetrige Säure). Fügt man Wasserstoff dem Metallkalke wieder hinzu, so erhält man wieder

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

---

*) Richard Kirwan war gegen 1750 in Irland geboren. Er studirte Rechtswissenschaften, und lebte einige Zeit als Advocat in London; erst später widmete er sich den Naturwissenschaften. 1779 wurde er Mitglied der Royal Society. 1790 kehrte er nach Irland zurück, wo er Präsident der Royal Irish Academy wurde. Er starb 1812. Ihm zu Ehren nannte sich die chemische Gesellschaft zu Dublin die Kirwan'sche. Außer seinen obengenannten Experiments and Observations (von denen eine deutsche Uebersetzung 1785 erschien) schrieb er noch für die Chemie seinen später zu besprechenden Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids (1787) und mehrere Abhandlungen in die Philosophical Transactions und die Transactions of the Royal Irish Academy. Außerdem trat er noch mit Erfolg als Schriftsteller in den philosophischen Wissenschaften auf, auch in der Geologie und Mineralogie, und gab in seinen Elements of Mineralogy (1784; deutsche Uebersetzungen 1784 und 1785), zugleich eine Anleitung zur chemischen Zerlegung der Mineralien. Unter dem Titel »Kirwan's physikalisch-chemische Schriften« gab Crell 1783—1801 Uebersetzungen der vorstehenden Werke und anderer Abhandlungen von Kirwan heraus.

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

regulinisches Metall; dies erklärt Priestley's Beobachtung, welcher 1782 zuerst wahrnahm, daß Metallkalke, wenn man sie in Wasserstoff erhitzt, unter Verschwinden des letztern wieder zu regulinischem Metall werden. Kirwan's Ansicht, die namentlich durch Priestley's eben angeführten Versuch große Bestätigung zu erhalten schien, fand vielen Beifall, und wenn auch einige Chemiker nicht geradezu mit ihm den Wasserstoff und das Phlogiston für identisch hielten, so gaben sie doch zu, daß der erstere viel von dem letztern enthalten müsse. In Deutschland vertheidigte Kirwan's Meinung hauptsächlich Wiegleb, welcher 1784 eine Abhandlung darüber publicirte; es bestritt sie Göttling, welcher den Wasserstoff nicht für Phlogiston halten wollte, weil der erstere in Vitriolöl oder Salpetersäure geleitet diese nicht phlogistisire, sie nicht in schweflige oder salpetrige Säure verwandle. Allein Kirwan's Ansicht verlor erst dann an ihrer Autorität, als auch die Antiphlogistiker die Erscheinungen deuten konnten, für welche bisher nur Kirwan's Theorie eine Erklärung gab.

Erklärung der Wasserstoffgasentwickelung aus Metallen durch Lavoisier.

Den Antiphlogistikern wurde dies erst möglich, als Cavendish 1783 die Entdeckung gemacht hatte, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff sich Wasser bildet. Lavoisier bestätigte sogleich, daß das Wasser wirklich aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zusammengesetzt ist, und gab 1785 eine vollständige Erklärung der Erscheinungen, welche bei der Lösung von Metallen in Säuren statthaben. Allen diesen entsprach seine Theorie, daß die Metalle einfache Körper seien, und daß ihre Verkalkung auf der Vereinigung mit Sauerstoff beruhe; der Sauerstoff, der den Metallen zutritt, wenn sie in Säuren gelös't werden, stammt, wie Lavoisier damals zeigte, bald von der Säure, und dann entwickelt sich eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals dieser Säure, bald von dem als Lösungsmittel der Säure vorhandenen Wasser, und dann entwickelt sich dessen anderer Bestandtheil, Wasserstoffgas.

Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785.

Mit der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers stand das antiphlogistische System ausgebildet da. Fassen wir die Hauptpunkte desselben, wie sie Lavoisier entwickelte, nochmals zusammen, um sie mit den abweichenden Ansichten der anderen Chemiker vergleichen zu können, so finden wir sie in Folgendem: das Phlogiston existirt nicht; Verbrennung ist nicht Abscheidung des Phlogistons, sondern Vereinigung mit Sauerstoff; das Sauerstoffgas besteht aus einer wägbaren Grundlage, die durch Aufnahme von vielem latenten Wärmestoff in Gaszustand versetzt ist; der Zu=

tritt der wägbaren Grundlage des Sauerstoffs an den verbrennenden Körper oder das sich verkalkende Metall bewirkt die Gewichtszunahme, die sich hierbei zeigt; das Freiwerden des bisher im Sauerstoff latent gewesenen Wärmestoffs bringt Erhitzung bis zum Glühen, d. h. die Feuererscheinung hervor; die Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w. sind unzerlegbare Körper.

Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785.

Die Lage der Anhänger der phlogistischen Theorie wurde nun eine kritische, was sich am besten aus ihren eigenen Widersprüchen ersehen läßt. Alle stimmen nur darin überein, daß es einen Stoff gebe, welchen man als Phlogiston bezeichnen müsse, allein die einen halten jetzt diesen Stoff für einfach, andere für zusammengesetzt. Alle Phlogistiker erkennen aber jetzt die Gewichtszunahme bei der Verkalkung als eine diesem Proceß wesentlich angehörende Erscheinung an, und suchen dafür in ihren Erklärungen über Verbrennung Rechenschaft zu geben. Was die äußere Erscheinung der Verbrennung, die Feuererscheinung, angeht, so ist die Confusion hier am größten. Die einen glauben, das Feuer sei eine Substanz, die anderen halten es für eine Qualität; von den ersteren betrachten es einige als einen einfachen Körper, andere als einen zusammengesetzten. Alle mögliche Ansichten wurden von den Phlogistikern in dieser Beziehung aufgestellt, welche außer dem Widerspruche gegen Lavoisier nur das gemeinsam haben, daß keine von ihnen mehr mit Stahl's ursprünglicher Lehre übereinstimmt, außer insofern, daß die Verbrennung auf der Abscheidung eines Stoffes, welcher Phlogiston genannt wird, aus dem verbrennlichen Körper beruhe.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Dieser Zustand einer gewissen Anarchie unter den Phlogistikern dauert von 1780 ungefähr bis um 1800. Ich will hier nicht alle Meinungen, welche geäußert wurden, aufzählen; schon die Mittheilung derjenigen, welche der Autorität ihrer Urheber wegen Beachtung verdienen, ist ermüdend genug.

Die Phlogistiker jener Zeit warfen dem Lavoisier'schen Systeme vor, nach demselben werde gar nicht erklärt, weßhalb einige Körper brennen, andere nicht. Um dies zu thun, müsse man nothwendig die Existenz eines Princips der Brennbarkeit, d. h. ein Phlogiston, zugeben. Man sieht, daß es ihnen ebenso schwer fiel, eine gemeinsame Erscheinung ohne die Annahme einer gemeinsamen, und zwar activen, Ursache zuzugestehen, als es den früheren Chemikern schwer gefallen war, die Kausticität ohne die An=

Anarchie unter den Phlogistikern.

nahme eines besondern kaustischen Principes zu erklären; den ersteren genügte nicht die Erklärung, daß die verbrennlichen Körper Affinität zu dem Sauerstoff gemeinsam haben. — Aus der Verwerfung des Phlogistons, meinten die Anhänger der alten Theorie, gehe nun für das Lavoisier'sche System eine Menge von Inconsequenzen hervor; bald solle die Kohle, bald der Wasserstoff dieselbe Wirkung hervorbringen, während es doch immer nur das Phlogiston sei. Die Phlogistiker hielten sich von solchen Inconsequenzen auf eine eigene Art frei. So z. B. suchte Kirwan, wie oben angegeben, (1781) zu beweisen, daß der Wasserstoff mit dem Phlogiston identisch sei; zu gleicher Zeit aber demonstrirte er auch, da die Kohle reich an Phlogiston sei, und da die Kohlensäure aus der Vereinigung der Kohle mit dem Sauerstoff sich bilde, so müsse Kohlensäure aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen.

Um über die Unsicherheit der von den letzten Phlogistikern geäußerten Ansicht einen Begriff zu bekommen, braucht man nur folgende Meinungen mit einander zu vergleichen, für welche noch außerdem zu bemerken ist, daß ihre Urheber fast alle noch stets Abänderungen an ihnen anbrachten. —

Macquer's Ansicht.

Macquer war 1779 der Ansicht, das Phlogiston sei eine einfache Substanz, es sei mit der Feuermaterie identisch und auf seiner Ausscheidung beruhe die Verbrennung; die Feuermaterie sei außerdem identisch mit der Lichtmaterie, und da diese die durchsichtigen Gefäße durchdringe, so erkläre sich hieraus die Reduction des Quecksilberkalkes in Glasgefäßen; das Phlogiston werde ihm als Licht von dem zur Wärmeentwickelung angewandten Feuer zugeführt. Macquer gestand zu, daß bei der Verkalkung an den verbrennenden Körper Sauerstoff trete, dessen Gewicht die Gewichtszunahme des ersteren hervorbringe. —

Baumé's Ansichten.

Baumé hingegen betrachtete das Phlogiston als eine Verbindung der Feuermaterie mit einer gewissen erdigen Substanz. Diese Verbindung könne in unendlich vielen Proportionen existiren, woraus verschiedene Arten von Phlogiston, vom gewichtslosen und reinen Feuer bis zum schwersten erdigen Phlogiston, entstehen.

Kirwan's Ansichten.

In England glaubte Kirwan (1783), das Phlogiston sei ein einfacher Körper und mit dem Wasserstoff identisch; nach seiner Ansicht wird bei der Verkalkung der Metalle nur ein Theil des in ihnen enthaltenen Phlogistons ausgetrieben; mit dem Rest von Phlogiston vereinigt sich der Sauerstoff, durch dessen Gewicht die Metallkalke schwerer werden, und ist in ihnen (mit Phlogiston verbunden) als fixe Luft enthalten. Phlogiston

und Feuermaterie sind indeß nach ihm zwei verschiedene Dinge. Aber nicht bloß in den Metallkalken ist nach ihm fixe Luft enthalten, sondern auch in allen Säuren. — Ueber Priestley's hauptsächlichste Ansichten habe ich schon in dem I. Theil, Seite 242, berichtet. Seine Meinungen über die Constitution der Metalle und ihrer Kalke sind übrigens in seinen letzten Schriften sehr unklar und verwirrt. Die Verkalkung beruht nach ihm auf Verlust des Phlogistons; zugleich aber nimmt der Metallkalk bei seiner Entstehung Wasser auf; aber Priestley giebt auch an, daß die meisten Metallkalke fixe Luft enthalten. Genaueres darüber werde ich unten bei der Betrachtung seiner letzten Vertheidigung der Phlogistontheorie und in den dort angegebenen Stellen mittheilen. — Cavendish hat seine Ansichten zuletzt in der Abhandlung ausgesprochen, wo er über die Erzeugung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff handelt. Nach ihm kann man das Phlogiston als mit Wasserstoff identisch betrachten, und den Sauerstoff als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt ist; Wasser ist also die Verbindung aus Sauerstoff und Phlogiston. Bei der Verbrennung scheidet sich das Phlogiston des verbrennlichen Körpers ab und bildet mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoff Wasser, welches mit der Substanz, die in dem verbrennlichen Körper mit Phlogiston verbunden war, sich vereinigen kann.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Priestley's Ansichten.

Cavendish's Ansichten.

Scheele's Ansichten müssen wir der Wichtigkeit wegen, welche man ihnen zur Zeit ihrer Aufstellung beilegte, hier nochmals betrachten. Er hielt den Sauerstoff für eine Verbindung von Phlogiston, welches ein einfacher Körper sei, mit Wasser und einer hypothetischen Säure; successive Entziehung des Phlogistons verwandele diese Verbindung in Stickstoff oder fixe Luft, oder Salpetergas, oder Salpetersäure; durch Zuführung von Phlogiston zu derselben entstehe Wärme, und bei Zuführung von noch mehr entstehe Licht. So standen seine Ansichten denen Priestley's geradezu entgegen; man machte gegen die ersteren bald geltend, daß große Inconsequenzen sich in ihnen finden; so z. B. nahm Scheele an, weder das Phlogiston noch der Sauerstoff könne Glasgefäße durchdringen, wohl aber die Verbindung aus ihnen, die Hitze (vergl. auch Thl. I, S. 261). — Bergman stimmte im Allgemeinen Scheele's Meinungen bei.

Scheele's Ansichten.

Bergman's Ansichten.

In Deutschland stellte Gren, nachdem die Fundamentalversuche der antiphlogistischen Theorie, welche er anfangs zu leugnen versuchte (vergleiche Seite 148), sich bestätigt hatten und seine Annahme eines negativ schweren Phlogistons gleichfalls nicht haltbar befunden worden war, die Ansicht auf,

Gren's Ansichten.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Gren's Ansichten.

das Phlogiston sei die Basis des Lichtes, und es sei in allen den Körpern enthalten, welche bei der Vereinigung mit Sauerstoff Feuererscheinung zeigen; die Abscheidung des Lichtes (Phlogistons) bei der Verbrennung liefere einen Bestandtheil des Feuers, der zweite werde durch die frei werdende Wärme des Sauerstoffgases geliefert. Dieses System sollte die phlogistische Theorie mit der antiphlogistischen versöhnen; es that dies in der Weise, daß es alle Verbrennungsprocesse, welche auf einfachen Verwandtschaften beruhen, als die Wirkung doppelter Wahlverwandtschaft hinstellte.

Richter's Ansichten. Wiegleb's Ansichten.

— Eine ähnliche Theorie vertheidigte Richter. — Auch Wiegleb, welcher früher Kirwan's Ansicht über die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff verfochten hatte, trat 1796 der Ansicht bei, Phlogiston sei nichts Anderes als der Lichtstoff. — Damit ziemlich übereinstimmende Meinungen stellte auch Göttling*) in seinen »Beiträgen zur Berichtigung der antiphlogistischen Theorie« (1794 und 1798) auf; ob er gleich aussprach, daß er von der Nichtexistenz des Phlogistons überzeugt sei, behielt er doch diesen Begriff, wie ihn Gren, Richter und Wiegleb modificirt hatten, bei, und brauchte nur einen andern Namen dafür. Er glaubte gefunden zu haben, daß Phosphor in Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchte, bei erhöheter Temperatur sich aber in dem Augenblick entzünde, wo er zu leuchten anfange; in Stickgas hingegen leuchte er bei niederer Tempe-

Göttling's Ansichten.

---

*) Johann Friedrich August Göttling war 1755 zu Derenburg bei Halberstadt geboren, wo sein Vater Prediger war. Er erlernte die Pharmacie bei Wiegleb in Langensalza und bildete sich nachher (seit 1775) in Weimar weiter aus. In einer dortigen Apotheke beschäftigt, versuchte er sich zugleich mit literarischen Arbeiten. Diese machten ihn bekannter, und der damalige Herzog von Weimar unterstützte ihn durch Ueberweisung der zum Studium nöthigen Hülfsmittel. 1784 bezog Göttling die Universität Göttingen, und bereis'te 1787 Holland und England. Nach seiner Zurückkunft wurde er zum Professor der Chemie in Jena ernannt, wo er 1809 starb. Von seinen zahlreichen Schriften nennen wir außer dem oben Angeführten hier nur folgende: »Einleitung in die pharmaceutische Chemie« (1778); »Handbuch der theoretischen und praktischen Chemie« (1798—1800); »Elementarbuch der chemischen Experimentirkunst« (1809). Vieles schrieb er noch über einzelne Gegenstände der technischen Chemie, wie er denn auch Berthollet's Werk über die Färbekunst 1792 in das Deutsche übersetzte. Um die Pharmaceuten mit den Fortschritten der Chemie bekannt zu machen, begründete Göttling das »Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker« (1780), welches er bis 1802 fortsetzte, von wo an es bis 1818 Bucholz herausgab, 1819 R. Brandes, und dann bis 1829 Trommsdorff.

ratur, ohne Wärme zu entwickeln. Göttling schloß hieraus, das Sauerstoffgas sei aus Sauerstoff und Wärmestoff, das Stickgas aber aus Sauerstoff und Lichtstoff zusammengesetzt; eine brennbare Substanz bestehe allgemein aus ponderabler Grundlage und Lichtstoff, welcher letztere sich bei der Verbrennung mit dem Wärmestoff des Sauerstoffs zu Feuer vereinige, während sich die ponderable Grundlage mit dem Sauerstoff verbinde. — Um die Widersprüche der letzten Vertreter der Phlogistontheorie noch genauer kennen zu lernen, vergleiche man noch ihre verschiedenen Ansichten, was die chemische Constitution des Sauerstoffgases, des Wasserstoffgases, des Stickstoffes, des Wassers und ähnlicher Körper angeht, bei der speciellen Geschichte derselben.

Göttling's Ansichten.

Die Uneinigkeit der Phlogistiker unter einander ließ um so mehr die Einfachheit und strenge Consequenz der Lavoisier'schen Theorie hervortreten; durch die Widersprüche der ersteren widerlegten sich ihre Meinungen gegenseitig, und kaum war nach 1785 noch eine ernstliche Bekämpfung derselben durch das antiphlogistische System nöthig. Dazu kam, daß von den bedeutendsten Vertheidigern der phlogistischen Theorie Bergman und Macquer 1784, Scheele 1786 starben; die überlebenden zeigten sich bald als hinter den empirischen Fortschritten der Wissenschaft zurückgeblieben; Widerlegungen des antiphlogistischen Systems, wie diejenigen, welche Monnet*) 1788 — 1790, Baumé zu derselben Zeit, Demachy noch 1794 publicirten, und in denen Alles geradezu geleugnet wurde, was sich ausschließlich nach Lavoisier's Ansichten erklären ließ — konnten jetzt keinen Eindruck mehr machen. Immer mehr nahm die Zahl der Anhänger Lavoisier's zu. Während er im Anfange allein stand und unter den Chemikern fast keinen Beistand, unter den anderen Naturforschern

Sieg der antiphlogistischen Theorie.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

---

*) Antoine Grimoald Monnet, geboren 1734, Generalinspector der französischen Bergwerke zur Zeit der französischen Revolution, starb zu Paris 1817. Man hat von ihm eine Dissertation sur l'arsenic (1774), welche einen von der Berliner Akademie über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis errang, einen Traité des eaux minérales (1768), eine nouvelle hydrologie (1772), einen Traité de la vitriolisation et de l'alunation (1769), und Abhandlungen in dem Journal de Médecine, Rozier's Observations sur la Physique, den Turiner und Stockholmer Denkschriften und anderen periodischen Werken.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

Frankreichs nur an Laplace eine Stütze hatte, traten von 1785 an die ausgezeichnetsten Chemiker seinen Ansichten bei; Berthollet sprach sich zu dieser Zeit dafür aus, bald auch Fourcroy, der bisher lavirt hatte, 1787 Guyton de Morveau; in Gemeinschaft mit diesen und anderen bedeutenden Gelehrten gab Lavoisier von 1789 an die Annales de chymie heraus, um ein Organ für die neue Theorie zu haben und den Einfluß des von de la Metherie geleiteten Journal de physique zu bekämpfen.

Zu gleicher Zeit wurde seine Theorie durch seinen Traité de chymie verbreitet, dessen Uebersetzung durch Hermbstädt (1792) das antiphlogistische System zuerst vollständiger in Deutschland bekannt machte; neben Hermbstädt zeichnete sich noch Girtanner*) aus, als besonders für die Verbreitung dieses Systems in Deutschland thätig. Während die meisten älteren Chemiker es hier noch bestritten, nahmen viele der zu dieser Zeit auftretenden es an; so sprach sich A. v. Humboldt 1793 dafür aus. Klaproth's Uebertritt zu demselben (1792; vergl. I. Theil, Seite 345) zog indeß bald den der anderen Chemiker nach sich; Wiegleb, Gren, Richter vermittelten sich einen Uebergang durch die Aufstellung der gemischten Systeme, deren wir oben, S. 157 f., erwähnten, in welchen sie an die Stelle des Phlogistons einen Lichtstoff setzten; Trommsdorff trat 1796 auf die Seite der Antiphlogistiker. Doch wurden in Deutschland noch bis nach 1800 phlogistische Ideen in mancherlei Form vertheidigt, wie denn z. B. Crell noch im Anfange dieses Jahrhunderts der Phlogistontheorie offen anhing.

In England wurden Lavoisier's Ansichten durch Henry's**)

---

*) Christoph Girtanner war 1760 zu St. Gallen geboren und starb zu Göttingen 1800. Er war als Arzt und Chemiker berühmt, auch als politischer Schriftsteller hat er sich bekannt gemacht. In der Chemie wußte er besser durch Zusammenstellung fremder Beobachtungen die Wissenschaft zu verbreiten, als durch eigenes Arbeiten sie zu fördern. Keck in gewagten Schlußfolgerungen, die er nur durch Versuche Anderer unterstützen konnte, ließ er sich zu sehr unrichtigen Behauptungen verleiten (vergl. die Ansichten über den Stickstoff und die Salzsäure). Von seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« erschien 1792 die erste, 1801 die dritte Auflage.

**) Thomas Henry war 1734 zu Wrexham in Nordwales geboren; er betrieb die Apothekerkunst von 1764 an zu Manchester. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Einführung der Chlorbleicherei. Er starb 1816. Er schrieb noch: Experiments and Observations (1773), und Abhandlungen in

Uebersetzung seiner Opuscules physiques et chymiques (1776) bekannter; einer der ersten Anhänger derselben war dort Lubbock, dessen Dissertatio de principio sorbili (Sauerstoff) 1784 erschien. Cavendish räumte zu derselben Zeit ein, daß nach den beiden entgegengesetzten Theorien sich die meisten chemischen Processe gleich gut erklären lassen. In Beziehung auf seine vorhin (Seite 157) mitgetheilte Ansicht sagt er in seinen Experiments on air, nachdem er hier die Grundzüge des Lavoisier'schen Systems mitgetheilt hat: »Es scheint, als ob sich die Erscheinungen sehr gut aus dieser Theorie erklären ließen, ohne das Phlogiston zu Hülfe zu rufen. Da nun, dephlogistisirte Luft (Sauerstoff) mit einem Körper verbinden, eben das ist, als ihn seines Phlogistons berauben und Wasser hinzuthun, so wird man wohl schwerlich durch Versuche ausmachen können, welche von beiden Meinungen die wahre sei. Da aber das allgemein angenommene Phlogiston sämmtliche Erscheinungen ebenso gut erklärt, so habe ich es beibehalten.«

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

Allein der Vorzug, welchen Cavendish der Phlogistontheorie gab, hielt sie nicht länger; dieser selbst beschäftigte sich indeß später nicht mehr mit Chemie, und sprach sich nie für die antiphlogistische Theorie aus. Black trat 1790 zu der letztern über; er schrieb zu dieser Zeit an Lavoisier, daß er das letztere System jetzt in seinen Vorlesungen erläutere. Lange widerstand Kirwan; noch 1787 suchte er in einem besondern Essai on Phlogiston and the constitution of acids seine oben (Seite 156) mitgetheilte Ansicht zu verfechten; dieses Buch kann als die letzte ernstliche Anstrengung der Phlogistontheorie zu ihrer Vertheidigung angesehen werden; alle Anhänger, welche sie noch hatte, näherten sich damals in ihren Ansichten denen Kirwan's, so daß dieses letzte Bekenntniß des alten Systems in dem Streit mit dem neuen noch Wichtigkeit hat, obgleich das letztere zu jener Zeit als schon vollkommen begründet zu betrachten ist. — Kir-

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons.

---

die Memoirs of the litterary and philosophical Society of Manchester und in die Medical Transactions published by the College of Physicians in London. — Auch sein Sohn, William Henry, machte sich als Chemiker bekannt; er war 1775 zu Manchester geboren, studirte zu Edinburg, und widmete sich später zu Manchester der Industrie und scientifischen Untersuchungen. Er starb in Melancholie durch Selbstmord 1836. Abhandlungen chemischen Inhalts finden sich von ihm in den Philosophical Transactions und in den Memoiren der Societät zu Manchester.

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons.

wan handelte seinen Gegenstand in dreizehn Abschnitten vollständig ab, jede Frage, die hierbei zu berücksichtigen war, berührend. In dem ersten Abschnitte gab er Notizen über die Gase, weil mit dem Studium dieser Körper die Aufstellung der antiphlogistischen Theorie eng verbunden war (weßhalb man auch damals die Anhänger derselben manchmal als Pneumatiker bezeichnete), und namentlich über ihr specifisches Gewicht; im zweiten handelte er von der Constitution der Säuren und den Versuchen, welche man über die Zerlegung und Wiederherstellung des Wassers angestellt hatte; im dritten bis achten von der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Salzsäure, dem Königswasser, der Phosphorsäure und der Kleesäure; in dem neunten von der Verkalkung und Reduction der Metalle und der Erzeugung der fixen Luft (welche nach ihm in allen Metallkalken enthalten sein sollte, vergl. Seite 156); im zehnten von der Auflösung der Metalle; im elften von den Metallfällungen; im zwölften von dem Unterschiede zwischen Stahl und Eisen; im dreizehnten zog er seine Folgerungen zu Gunsten des Phlogistons. — Lavoisier übernahm es mit mehreren seiner Anhänger, diese letzte Vertheidigung der Phlogistontheorie zu widerlegen; in französischer (1788) und englischer (1789) Sprache erschien Kirwan's Buch mit einem Commentar, welcher die größere Naturgemäßheit der neueren Ansichten im Vergleich zu den von Kirwan angenommenen in das klarste Licht setzen mußte. Lavoisier selbst bearbeitete die Einleitung und den 2ten, 3ten und 11ten, Berthollet den 4ten, 5ten und 6ten, Guyton de Morveau den 7ten und 13ten, Fourcroy den 8ten, 9ten und 10ten, Monge den 12ten Abschnitt, und der Zweck ihrer Widerlegung wurde vollkommen erreicht. Kirwan selbst konnte nicht länger den von seinen Gegnern beigebrachten Gründen widerstehen, und 1792 erklärte er offen, daß er jetzt seiner Ueberzeugung nach Anhänger des antiphlogistischen Systems sei. »Nach zehnjähriger Anstrengung,« schrieb er an Berthollet, »lege ich die Waffen nieder und gebe das Phlogiston auf. Ich sehe jetzt klar ein, daß keine einzige bewährte Erfahrung die Hervorbringung von fixer Luft aus Wasserstoff« (Phlogiston) »und Sauerstoff bezeugt, und unter diesen Umständen ist es unmöglich, das phlogistische System länger aufrecht zu halten.« Doch gewöhnte sich Kirwan nie ganz in den Geist der neueren Theorie hinein; die Bemerkungen, welche er 1800 gegen die Nomenclatur der Antiphlogistiker machte, zeigten deutlich, daß er sich von den so lange gehegten älteren Ansichten nicht ganz losreißen konnte.

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

Nur Priestley hielt standhaft an der einmal gefaßten Meinung fest. Nachdem er von Lavoisier's ersten Arbeiten an sich gegen die von diesem aufgestellten Ansichten ausgesprochen hatte, unterließ er selbst noch nach seiner Auswanderung, in hohem Alter, nicht, die Phlogistontheorie zu vertheidigen; aus seiner Zurückgezogenheit in Amerika richtete er 1796 seine Considerations on the doctrine of phlogiston and the composition of water »an die noch lebenden Verfasser der Antworten an Kirwan«. Wohl fühlte er damals, daß in der öffentlichen Meinung die Phlogistontheorie aufgegeben war; unter den vielen berühmten Chemikern der damaligen Zeit konnte er als Anhänger seiner Ansichten nur Crell*), Westrumb und J. F. Gmelin aus Deutschland, Keir und einige andere weniger bekannte Chemiker aus England nennen; zu diesen kamen noch De la Metherie, Sage und Baumé in Frankreich, und auch von diesem Häufchen dem Phlogiston treu Gebliebener gingen bald einige zu der andern Theorie über. Was Priestley wollte, war, daß die Vertreter des antiphlogistischen Systems nicht im Gefühl ihres Sieges alle Einwürfe, die man ihnen noch machen könne, ignoriren sollten. »Behandelt mich nicht nach Art Robespierre's,« sagte er, »ertragt mit Geduld eine chemische Vendée. Antwortet mir, überzeugt mich und mißbraucht eure Gewalt nicht.« Aber ehe noch die Gelehrten, an welche diese Aufforderung gerichtet war, ihr entsprachen, beantwor-

*) Lorenz von Crell war geboren 1744 zu Helmstädt; längere Zeit wirkte er als Bergrath und Professor an der Universität seiner Vaterstadt; er starb zu Göttingen 1816. Ausgezeichnet viel für die Verbreitung chemischer Kenntnisse in Deutschland leistete er durch seine journalistische Thätigkeit; nicht nur die neueren Entdeckungen (unter welchen er jedoch die antiphlogistische Theorie beharrlich bestritt), sondern auch die älteren besseren chemischen Abhandlungen, welche in den Schriften gelehrter Gesellschaften zerstreut standen, theilte er mit großem Fleiße mit. Von ihm herausgegeben wurden: »Chemisches Journal« (6 Thle. 1778—1781); »die neuesten Entdeckungen in der Chemie« (13 Theile. 1781—1784); »Chemisches Archiv« (2 Theile. 1783); »Neues chemisches Archiv« (8 Bde. 1783—1791); »Neuestes chemisches Archiv« (1798); »Chemische Annalen« (40 Bde. 1784—1803); »Beiträge zu den chemischen Annalen« (6 Thle. 1785—1799); »Auswahl vorzüglicher Abhandlungen aus den französischen Annalen der Chemie« (1801). Auch viele selbstständige Werke machte Crell in Deutschland durch Uebersetzungen heimisch; durch ihn wurden Kirwan's Schriften, Black's Vorlesungen über Chemie, Crawford's Untersuchungen über die Wärme u. a. bei uns bekannt.

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

tete schon Adet, damals französischer Gesandter in Nordamerika, die Einwürfe von Priestley, und die Pariser Chemiker brauchten, statt einer Vertheidigung ihrer Ansichten, nur einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften zu geben, welcher 1798 von Berthollet und Fourcroy dem Nationalinstitut erstattet wurde. Er war mit vieler Courtoisie abgefaßt; man war seiner Sache sicher, und während früher die Gegner der antiphlogistischen Theorie oft großartiger abgefertigt worden waren, verfuhr man jetzt glimpflich mit dem letzten Vertheidiger der Phlogistontheorie und bezeichnete diese, da die Sache als abgemacht betrachtet werden konnte, nur als eine doctrine un peu chancelante. Diese Beantwortungen befriedigten Priestley nicht; eine neue Schrift von ihm: the doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, erschien 1800; er sagte hier, das gegen ihn Vorgetragene habe ihn noch nicht überführt, doch habe er darauf in der neuen Schrift Rücksicht genommen, er wünsche aber den Franzosen, daß ihre politische Revolution von festerer Dauer sein möge, als es von ihrer chemischen zu erwarten sei. Die Gründe, welche er in diesen beiden Arbeiten für das Phlogiston geltend zu machen suchte, beziehen sich hauptsächlich auf die Hervorbringung einer brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag. Gegen die antiphlogistische Theorie warf er ein, daß nach ihr unter diesen Umständen nur Kohlensäure entstehen dürfe; er selbst erklärte die Bildung des brennbaren Gases aus der Einwirkung des seiner Meinung nach in den Oxyden enthaltenen Wassers auf die Kohle, wo phlogistisirtes Wasser (Wasserstoff) als brennbare Luft entwickelt werde (vergl. Kohlenoxyd); die Zusammensetzung des Wassers erkannte er nicht an, gestützt darauf, daß sich hier immer Salpetersäure (von beigemengtem Stickgas) bilde, welche er als das Hauptproduct des Verbrennens von Wasserstoffgas in Sauerstoff betrachtete (vergl. Wasser). — Zum letzten Male sprach sich Priestley zu Gunsten des Phlogistons 1802 in einer englischen Zeitschrift, dem Monthly Magazine, aus, und so kann man wohl sagen, daß er die Stahl'sche Theorie, wiewohl vergeblich, doch rastlos bis zu seinem Tode (1804) vertheidigt hat.

Sturz der phlogistischen Theorie.

Es trat inzwischen wirklich ein, was einer der ersten Anhänger Lavoisier's in England, Lubbock, schon 1784 in seiner Dissertatio de Principio sorbili seu communi mutationum chemicarum causa geurtheilt und vorausgesagt hatte: Sequentem, maximi in chemia momenti, conclusionem stabilire liceat. Quod nullum a corpore combustibili, comburendo,

aufugiat principium; quod nullum, quale perhibitum fuerit Phlogiston, in natura existat; quod Phlogiston mera sit contemplatio, mera qualitas, quae, si nunquam vixisset Stahlius, ipsa vitam fortasse nunquam, nunquam corporis dotes et honores fuerit assecuta. Sed quamvis hoc principium, hoc instrumentum, quod chemiae et chemicis, ob universum suum imperium, adeo commodum fuerit, falsum, et meram contemplationem, esse demonstretur; quamvis eadem haec contemplatio omnia in chemia confuderit, et rebus, aliter satis perspicuis, multum obscuri intulerit; tamen eandem, quae tam distinctis, tam apte ementitis fuco coloribus, veritatis ipsius speciem potis fuerit aemulari, sero nunc demum morti cedere, sine admiratione, nedum dolore, quis possit? Pace dulci quiescat, et longa et aeterna oblivionis nocte decenter et silenter reponatur. Dieses Urtheil ist übrigens zu hart, was den Werth, den die Phlogistontheorie für ihre Zeit hatte, betrifft; in dem ersten Theile, Seite 264 ff., habe ich schon besprochen, wie fördernd die Aufstellung dieser Theorie der Ausbildung unserer Wissenschaft gewesen ist, wie sie ein nothwendiges Zwischenglied war, vermittelst dessen man von den früheren noch irrigeren Meinungen zu einem richtigeren Verständniß der Verbrennung und Verkalkung gelangte.

Sturz der phlogistischen Theorie.

Allgemein angenommen wurde also jetzt, daß die Metalle chemisch unzerlegbare Körper sind, daß Verkalkung Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff ist; daß die Verbrennung in der Verbindung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff bestehe, und daß die Feuererscheinung dabei auf dem Freiwerden latenter Wärme aus dem Sauerstoffgas beruhe. Wir wollen jetzt noch Einiges darüber angeben, wie sich die Kenntnisse über diese einzelnen Ansichten seit Lavoisier erweiterten und berichtigten.

Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie.

Lavoisier begnügte sich nicht damit, die qualitative Constitution der Metalloxyde festzustellen, sondern er suchte auch ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln. In Bezug hierauf stellte er nur wenige eigene Versuche an; er benutzte vielmehr die Resultate von Bergman's Versuchen über die Metallfällungen, von denen wir Seite 143 f. gesprochen haben, und rechnete sie nach seinen Ansichten um. Bergman's Meinung, die Menge des fällenden und des gefällten Metalls enthalten eine gleiche Quantität Phlogiston, ging nach Lavoisier's System in den Satz über, daß die Menge des fällenden und des gefällten Metalls gleich viel Sauerstoff be=

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

dürfen, um mit ihm vereinigt sich in Säuren lösen zu können. Indem also Lavoisier aus Bergman's Versuchen berechnete, wie viel von den verschiedenen Metallen mit einer gleichen Quantität Sauerstoff sich zu Oxyden vereinigen, also den relativen Sauerstoffgehalt der verschiedenen Oxyde ermittelte, und indem er weiter für Ein Oxyd, das Quecksilberoxyd, den absoluten Sauerstoffgehalt bestimmte, konnte er 1785 die Aufstellung einer Tabelle für die Zusammensetzung der Oxyde versuchen. Doch berücksichtigte er dabei, daß ein Metall manchmal sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu vereinigen fähig ist, daß das Eisen z. B. in Schwefelsäure aufgelös't mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als wenn man es in Sauerstoffgas verbrennt; deßhalb gab er für mehrere Metalle verschiedene Quantitäten Sauerstoff an, die ihnen zutreten können. Von seinen Bestimmungen will ich hier einige mittheilen, welche auf Oxyde gehen, für die eine Vergleichung mit unserer jetzigen Kenntniß der Zusammensetzung statthaft ist; für mehrere von ihm angegebene Metalle läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, welche der jetzt davon bekannten Oxydationsstufen mit den von ihm gemeinten zu vergleichen sei. Ich füge die richtige Zusammensetzung zur Würdigung seiner Bestimmungen bei.

Es verbinden sich 100 Theile Metall mit Sauerstoff

	nach Lavoisier:	
Eisen . .	27 . .	29,5 (Oxydul)
	37 . .	39,3 (Oxyd-oxydul)
Kupfer . .	16 . .	12,6 (Oxydul)
	36 . .	25,3 (Oxyd)
Zink . . .	19 . .	24,8
Zinn . . .	14 . .	13,6 (Oxydul)
	23,5 . .	27,2 (Oxyd)
Silber . .	10,8 . .	7,4
Wismuth . .	9,6 . .	11,3
Quecksilber . .	8,0 . .	7,7
Blei . . .	4,47 .	7,7 (Oxyd)
	14,19 .	10,3 (Mennige)

Diese ersten Versuche zur Ermittelung der Zusammensetzung von Oxyden wurden bald erweitert, und directere Bestimmungen ausgeführt. Doch war es erst Proust, welcher mit der Erkenntniß der constanten Proportionen die Gewichtsverhältnisse der Verbindungen aus Metallen und Sauerstoff genauer feststellte (vergl. II. Theil, Seite 368).

Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie.

Die Ansicht, daß die Metalle chemisch einfache Körper seien, erhielt sich seit Lavoisier, und nur selten tauchten Ideen auf, nach welchen ihre Zusammengesetztheit wahrscheinlicher wäre. Gay-Lussac's und Thénard's Meinung (1808), daß die Alkalimetalle Wasserstoffverbindungen seien, erweckten in mehreren Chemikern wieder die Ansicht, es sei doch möglich, daß alle Metalle Wasserstoffverbindungen seien, und daß ihr Wasserstoffgehalt sich als Gehalt an Phlogiston deuten lasse; die Alkalimetalle wären hiernach Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff (Phlogiston), welcher durch Wasser ausgetrieben würde; die Metalle wären Verbindungen von Metallkalken mit Wasserstoff; dieser vereinigte sich bei der Verkalkung mit Sauerstoff zu Wasser, welches mit dem Metall verbunden bliebe, und es als Oxyd erscheinen ließe; Cavendish's Ansicht (Seite 157) wäre gerechtfertigt. H. Davy selbst verwarf diese phlogistische Anschauungsweise nicht unbedingt; in einer späteren Note zu der Vorlesung, in welcher er 1807 die Entdeckung der Alkalimetalle veröffentlichte, sagte er: »Es würde sich unstreitig eine chemische Theorie vertheidigen lassen, welche annähme, daß die Metalle aus unbekannten Basen und aus der im Wasserstoff befindlichen Materie bestehen, und daß Metalloxyde, Alkalien und Säuren Zusammensetzungen solcher Basen mit Wasser sind. In dieser Theorie würde man aber mehr unbekannte Principien als in der allgemein herrschenden annehmen müssen, und sie würde minder klar und minder elegant sein. Als ich bei meinen ersten Versuchen über die Destillation der Basis von Kali« (wo Feuchtigkeit zugegen war, und Oxydation stattfand) »stets Wasserstoffgas sich entwickeln sah, wurde ich veranlaßt, die phlogistische Hypothese mit den neuen Thatsachen zu vergleichen, und ich fand, daß sie sich ihnen ohne Schwierigkeit anpassen läßt. Genauere Untersuchungen bewiesen mir indeß in der Folge, daß in den Fällen, in welchen ein brennbares Gas erscheint, etwas Wasser oder ein anderer Körper, in welchem man Wasserstoff annimmt, gegenwärtig war.« Davy behielt auch Recht gegen Gay-Lussac und Thénard, welche die phlogistische Hypothese, wie sie Davy nannte, vertheidigten (vergl. die Geschichte des Kaliums), und diese Letzteren traten ihm 1810 bei. Von jener Zeit an ist über die Unzerlegbarkeit der eigentlichen Metalle für die jetzigen chemischen Hülfsmittel kein Zweifel mehr aufgekommen, und die Zusammengesetztheit eines den Metallen ähnlichen Körpers, des Ammoniums, ist nicht weiter mit Erfolg als Anhaltspunkt zu Schlüssen über die Constitution der Metalle versucht worden.

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

Die von Lavoisier aufgestellte Definition der Verbrennung, daß sie die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff sei, und die Erklärung, welche er über die Entstehung der Feuererscheinung gab, daß sie von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases herrühre, unterlag bald Berichtigungen. Wie noch die Chemiker des 17. Jahrhunderts (vergl. Seite 108) alle Verbrennung als auf Abscheidung des Schwefels beruhend betrachtet hatten: ubi ignis et calor, ibi sulphur, — so betrachteten die Antiphlogistiker zuerst alle Verbrennung als auf Verbindung mit Sauerstoff beruhend, und ihre Meinung konnte ausgedrückt werden: ubi ignis et calor, ibi oxygenium. Man nahm aber bald wahr, daß Körper verbrennen, ohne daß sie sich mit Sauerstoffgas in Berührung befinden. Daß die Metalle bei ihrer Vereinigung mit Schwefel auch ohne Zutritt von Sauerstoff eine Feuererscheinung zeigen, bewiesen die holländischen Chemiker Deiman, Paets van Troostwyck, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh 1793. Die Feuererscheinung, welche Bittererde mit Schwefelsäure zeigt, ohne daß dabei eine Oxygenation stattfindet, hatte Westrumb schon 1784 bemerkt. Die Verbrennung, welche viele Metalle in Chlorgas zeigen, entdeckte derselbe 1789, und nachdem das Chlor seit 1810 als sauerstofffrei erkannt wurde, war damit ein neuer Beweis gegen die Richtigkeit der Lavoisier'schen Definition der Verbrennung gewonnen. So wurden noch mehr Beispiele bekannt, welche darthaten, daß Verbrennung nicht ausschließlich die Vereinigung mit Sauerstoff begleitet, sondern daß sie bei der Verbindung auch anderer Körper, welche große Affinität zu einander haben, stattfinden kann, und schon 1803 erklärte Berthollet in seiner Statique chymique: Si le dégagement de la lumière ne diffère de l'élimination du calorique que par les circonstances de l'émission, on ne doit pas être surpris qu'il puisse être dû à des causes très-différentes; sa source la plus ordinaire est la combinaison de l'oxygène avec quelque substance inflammable, mais d'autres combinaisons et la compression même d'une substance peuvent la produire; il suffit qu'il se fasse sous certaines conditions un changement dans la proportion du calorique d'un corps ou d'un système de corps. — Aber auch die Ansicht wurde bald berichtigt, die Hitze bei der Verbrennung stamme von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases, oder allgemein davon, daß die specifische Wärme des Verbrennungsproductes geringer sei, als die seiner Bestandtheile im unver-

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

bundenen Zustande. Die genaueren Versuche über die specifische Wärme der Gasarten und der Dämpfe, über welche zu berichten der Geschichte der Physik zusteht, haben das Irrige dieser Ansicht dargethan; eine bessere Erklärung der Licht- und Wärmeerscheinung, die bei der Verbrennung auftritt, versuchte man in den elektrochemischen Theorien, welche in ihrer Aufstellung durch H. Davy und Berzelius bereits im II. Theil, Seite 334 ff., besprochen wurden, wohin ich zurückverweise.

Mit der schärferen Bestimmung, welche Körper als einfache zu betrachten seien, und mit der Wahrnehmung, daß die verschiedenartigsten Körper eine Feuererscheinung bei ihrer Verbindung zeigen können, trat immer mehr die Ansicht zurück, daß alle verbrennlichen Körper diese gemeinsame Eigenschaft dem gemeinsamen Gehalt an Einem ponderablen Bestandtheil verdanken. Noch in dem ersten Decennium dieses Jahrhunderts machte man Hypothesen über die Möglichkeit, daß in allen verbrennlichen Substanzen Wasserstoff enthalten sei; Davy's Ansicht darüber habe ich vorhin (Seite 167) mitgetheilt; van Mons sprach sich geradezu dafür aus, auch Döbereiner schien sich, vorsichtiger, dazu hinzuneigen. Diese Hypothesen haben sich nicht bestätigt, doch aber ist die Ansicht noch immer vorherrschend, in dem Gehalt an Einem Princip, wenn auch nicht an Einem wägbaren Bestandtheil, sei die Verbrennlichkeit begründet; elektropositive Elektricität nimmt man in allen den Substanzen an, die vorzugsweise als verbrennliche bezeichnet werden. Diese Annahme ist, bis jetzt, das letzte Resultat, das aus einer Anschauungsweise hervorgeht, welche seit tausend Jahren in der Chemie herrscht, welche bald allein die Erklärungen bedingte, und die Phlogistontheorie hervorrief, bald vor anderen Untersuchungsweisen zurücktrat: daß nämlich Körper, welche dieselben Erscheinungen hervorbringen können, wahrscheinlich Einen gemeinsamen wägbaren Bestandtheil, oder doch Ein gemeinsames unwägbares Princip, enthalten.

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

Wir haben in dem Vorhergehenden Alles zusammengestellt, was mit der historischen Betrachtung der Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung im nothwendigsten Zusammenhange steht. Um die Entwicklung einzelner Lehren vollständiger einzusehen, sind die Abschnitte über einige Gegenstände (Sauerstoff z. B., Wasser u. a.) noch zu vergleichen,

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

deren Geschichte hier schon ausführlicher zu entwickeln der übersichtlichen Darstellung noch mehr Hindernisse in den Weg gelegt hätte, als aus der Menge und der Verschiedenheit von Material, das hier nothwendig Berücksichtigung finden mußte, ohnehin schon hervorgehen. So verschieden sind in der That die Gegenstände, deren Bearbeitung zur Ausbildung unserer jetzigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung wesentlich beitrug, daß zur Erlangung eines klaren Ueberblickes über die früher gehegten Meinungen und ihren Zusammenhang unter einander eine kurze Rückerinnerung an das, was wir eben zusammenstellten, nothwendig erscheint.

Ueber die Verbrennung und das Feuer.

Hinsichtlich der Meinungen über die Verbrennung und das Feuer erinnerten wir zuerst daran, daß bei den Alten dieser Vorgang als eine Abscheidung der elementaren Feuermaterie betrachtet worden zu sein scheint (Seite 102). Die damit gegebene Idee, daß das Feuer etwas Substantielles sei, bleibt nun lange bei den Alchemisten und den Chemikern; von diesen wird die Ansicht aufgestellt, in den analogen verbrennlichen Körpern sei ein gemeinsames Princip der Verbrennlichkeit enthalten, und zwar in den Metallen Schwefel (zuerst bei Geber, Seite 104), in dem Schwefel und ähnlichen Stoffen ein Bestandtheil, welcher als oleum oder pinguetudo bezeichnet wurde (Seite 106 ff.). Auf der Abscheidung dieses Principes, nahm man an, beruhe die Verbrennung. — Die Ansicht, daß die Verbrennung in einer Abscheidung des in der verbrennlichen Substanz enthaltenen Schwefels bestehe, bekämpfte Kunkel (Seite 108), und auch Becher, welcher zuerst in allen verbrennlichen Stoffen, den metallischen und den nicht metallischen, ein und dasselbe Princip der Verbrennlichkeit annahm und als terra pinguis bezeichnete (Seite 108). Kunkel ging auch von der Annahme ab, daß das Feuer etwas Substantielles sei, was zu derselben Zeit ungefähr auch van Helmont (Seite 124) und Newton (Seite 125) bestritten. Becher betrachtete die Verbrennung nur als einen Zustand der feinsten Zertheilung (Seite 108), legte aber doch der Feuermaterie Gewicht bei (Seite 121), und betrachtete sie also als etwas Körperliches, wie dies auch Boyle (Seite 122), N. Lemery (Seite 123) und Homberg (Seite 124) thaten. — Stahl betrachtete die Feuererscheinung bei der Verbrennung als einen bloßen Bewegungszustand des sich ausscheidenden Phlogistons, welches er nicht für identisch mit der Feuermaterie hielt (Seite 138 und 112), und auch Boerhave erklärte

die Feuererscheinung nur aus der durch die zum verbrennenden Körper hinzuströmende Luft hervorgebrachten starken Bewegung der kleinsten Theilchen des ersteren (Seite 139). Die Ansicht, daß die Verbrennung auf Abscheidung des Phlogistons beruhe, erhielt sich bis gegen 1780; und die schon lange erkannte Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung (Seite 130 ff.) wurde als eine nur passive angesehen, insofern die Luft das entweichende Phlogiston aufnehme (Seite 137 f. und 140); Hooke's und Mayow's (Seite 133 f.) früher geäußerte Ansichten, daß ein Theil der Luft bei der Verbrennung besonders thätig sei und sich dabei mit dem verbrennlichen Körper verbinde, blieben unbeachtet. Von 1772 an suchte Lavoisier zu zeigen, daß die Verbrennung in einer Verbindung mit Sauerstoff bestehe (Seite 144 ff.), und leugnete die Existenz des Phlogistons. Viele Chemiker indeß betrachteten noch die Abscheidung dieses Körpers — welchen einige auch wieder für identisch mit der Feuermaterie (Seite 142) und andere zwar für substantiell, aber negativ schwer (Seite 148 ff.) hielten — als die Ursache der Verbrennung, und stellten viele sich widersprechende Ansichten auf (Seite 155 ff.), bis trotz heftiger Vertheidigung der phlogistischen Lehre (Seite 146 ff. und 161 ff.) die Lavoisier'schen Ansichten allgemein angenommen wurden, wonach die Verbrennung in der Verbindung mit Sauerstoffgas besteht, und die Feuererscheinung durch die dabei freiwerdende latente Wärme dieses Gases hervorgebracht wird. Daß Lavoisier's Definition der Verbrennung nicht ganz richtig sei, ging bald daraus hervor, daß man Verbrennungen constatirte, wobei Sauerstoff nicht mitwirkt (Seite 168), und an die Stelle der antiphlogistischen Erklärungsweise der Verbrennung trat die elektrochemische (Seite 169).

Ueber die Verbrennung und das Feuer

Hinsichtlich der Metalle betrachteten wir zuerst das allmälige Bekanntwerden derselben (Seite 91 f.) und die vermeintliche Darstellung neuer Metalle (Seite 92 f.), den Grund ihrer Benennung (Seite 93), wie man sie definirte (Seite 94) und eintheilte (Seite 94 ff.). Sodann untersuchten wir die Ansichten über ihre Erzeugung und Zusammensetzung. Daß die Metalle sich noch stets bilden, scheinen die Römer schon geglaubt zu haben (Seite 97), und vertheidigten Tachenius und Becher (Seite 110); Stahl bestritt es bereits mit Erfolg (Seite 114). In Bezug auf die Zusammensetzung der Metalle nahm Geber Schwefel und Queck-

Ueber die Metalle

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Metalle.

silber als ihre Bestandtheile an (Seite 97 f.), worin ihm alle Chemiker bis zum 14. Jahrhundert folgen (Seite 99), während die des 15. und 16. noch außerdem Salz als Bestandtheil der Metalle betrachten (Seite 99 f.); daß Quecksilber in ihnen enthalten sei (welche Annahme sich nicht vor Geber zurückverfolgen läßt, Seite 98) und sich aus ihnen gewinnen lasse, wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts von vielen Chemikern angenommen (Seite 100 ff.). Boyle bestritt die Zusammensetzung der Metalle aus Quecksilber, Schwefel und Salz (Seite 100), und Kunkel, daß Schwefel in ihnen enthalten sei (Seite 108); Becher stellte die Ansicht auf, daß sie aus verschiedenen einfachen Erden bestehen, deren eine bei der Verkalkung abgeschieden werde, bezeichnete diese Bestandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Quecksilber und Salz oder Erde (Seite 109 f.). Stahl gründete sodann die lange herrschend gebliebene Theorie, daß die Metalle aus eigenthümlichen Metallkalken und Phlogiston bestehen (Seite 111 ff.). Abweichende Meinungen über diesen Gegenstand äußerten Fr. Hoffmann (Seite 115 f.) und Boerhave (Seite 116 f.), aber Stahl's Lehre wurde die allgemein angenommene; den Zustand ihrer weitesten Ausbildung erlangte sie um 1770 (Seite 141 ff.). Sie wurde durch Lavoisier gestürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete (Seite 146), und dessen Meinung gegen die der letzten Phlogistiker die Oberhand behielt, welche Wasserstoff, der mit Phlogiston identisch sei, in den Metallen nachweisen wollten (Seite 153 f. und 161 ff.). Spätere Versuche, einzelne Metalle als Wasserstoffverbindungen zu betrachten (Seite 167 und 169), blieben ohne Einfluß auf die Wissenschaft.

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Die Oxyde oder Metallkalke erkannte man schon früh als Körper, welche den gewöhnlichen Verbrennungsproducten analog seien (Seite 103). Die Ansicht, die Verkalkung beruhe auf einer Zersetzung des Metalls, darauf, daß sich etwas aus dem Metall ausscheide, findet sich schon bei den Alten (Seite 104); Geber lehrte namentlich, sie beruhe auf der Verjagung des schwefligen Principes der Metalle oder ihrer Feuchtigkeit (Seite 104), worin ihm die Chemiker bis zu Libavius beistimmen (Seite 105 f.). Auch nach Becher sollte die Verkalkung auf der Abscheidung des brennbaren Bestandtheils der Metalle beruhen (Seite 108 f.), worauf Stahl die Metallkalke als eigenthümliche erdige Körper betrachtete, welche, mit Phlogiston verbunden, die Metalle constituiren (Seite 111 ff.). Fr. Hoffmann im Gegentheil sah die Verkalkung an als eine Vereinigung der Metalle mit einem sauren

Wesen (Seite 115 f.), und Boerhave leugnete, daß in den Metallen erdartige Bestandtheile enthalten seien (Seite 117). Doch blieb Stahl's Ansicht herrschend, daß Verkalkung Abscheidung des Phlogistons aus den Metallen sei; verschiedene Meinungen aber bildeten sich aus, in was der Unterschied der Metallkalke unter sich begründet sei (Seite 142 f.). — Früher waren indeß schon viele Beobachtungen über eine Erscheinung gemacht worden, deren nähere Untersuchung später Stahl's Theorie stürzte. Geber schon und viele Chemiker nach ihm hatten die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beobachtet, und dafür verschiedene Erklärungen gegeben (Seite 119 f.), unter welchen die Ansicht, daß ponderable Feuermaterie sich dabei mit den Kalken verbinde, bedeutende Autoritäten, wie Becher, Boyle, Lemery u. A., für sich erhielt (Seite 121 ff.). Stahl erklärte die Erscheinung gar nicht, ob er sie gleich wohl kannte (Seite 126 f.), und nach ihm häuften sich wieder die verschiedenartigsten Ansichten über ihre Ursache (Seite 127 ff.). Daß diese Gewichtszunahme durch die Absorption von Luft verursacht werde, bewies schon Rey (Seite 131 ff.) und später Mayow, ohne daß dies jedoch anerkannt wurde, obgleich auch Boyle's Versuche (Seite 136 f.) und später Hales', Beccaria's (Seite 140) und Priestley's (Seite 144) Versuche darauf hinwiesen. Erst durch Lavoisier wurde außer Zweifel gesetzt, daß die Verkalkung in einer Verbindung der Metalle mit Sauerstoff besteht (Seite 145 f.), was auch aus Scheele's Versuchen hervorging (Seite 146); Lavoisier zuerst suchte auch die quantitative Zusammensetzung der Oxyde zu ermitteln (Seite 165 f.). Die Discussion über diesen Gegenstand, ob Verkalkung in der Aufnahme von Sauerstoff oder in der Abscheidung von Phlogiston bestehe, fällt mit der über die Existenz des Phlogistons zusammen.

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Auf die Verkalkung der Metalle durch Säuren wurde zuerst von den Alchemisten aufmerksam gemacht (Seite 152); Bergman bewies, daß sich alle Metalle nur als Kalke mit den Säuren verbinden (Seite 79 f.), und daß sie aus diesen Auflösungen durch Alkalien meist als Hydrate gefällt werden.

Ueber das Phlogiston.

Die Untersuchungen über das Phlogiston führten uns zurück in die frühesten Zeiten, wo man bereits ein besonderes Princip der Verbrennlichkeit, was mit der Feuermaterie selbst identisch sei, in den verbrennlichen Körpern annahm (Seite 102). Dieses Princip bezeichnete man später als Schwefel in den Metallen (Seite 104 ff.), als Fettigkeit in anderen verbrennlichen Körpern (Seite 106 ff.). Die erstere Ausdrucksweise wurde besonders allgemein,

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über das Phlogiston.

so daß man jeden verbrennlichen Körper als einen schwefelhaltigen betrachtete, was Kunkel bestritt (Seite 108). Becher nahm zuerst in allen verbrennlichen Dingen einen und denselben Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit an (Seite 108 f.), und Stahl bestimmte diesen genauer unter der Bezeichnung Phlogiston (Seite 112). Stahl's Theorie wurde bald angenommen (Seite 114), obgleich einige Naturforscher, und namentlich Buffon (Seite 118), sich gegen die Voraussetzung eines als Phlogiston zu benennenden Elements erklärten; und für so begründet wurde die Existenz des Phlogistons angesehen, daß Bergman sogar den Gehalt der verschiedenen Metalle an ihm ermitteln zu können glaubte (Seite 143 f.). Der Glauben an die Existenz des Phlogistons wurde erschüttert, als Bayen fand, daß gewisse Metallkalke ohne irgend einen Zusatz reducirt werden können (Seite 145 f.), da doch die Anhänger des Phlogistons die Reduction nur als eine Verbindung des Metallkalkes mit Phlogiston betrachteten; und vollkommen widerlegt wurde er durch die genauere Beachtung des Umstandes, daß ein Körper in allen Fällen schwerer wird, wo er nach der Meinung der Phlogistiker Phlogiston verlieren soll. Um diese Erscheinung zu erklären, nahmen einige Chemiker an, das Phlogiston habe eine negative Schwere; auch diese Annahme leitete sich von früheren philosophischen und scholastischen Lehren her, und wurde erst nach längerem Streite widerlegt (Seite 148 bis 151). Andere Phlogistiker suchten den Vorwurf zu entkräften, daß man das Phlogiston nur voraussetze, aber nicht durch directe Darstellung nachweisen könne, und suchten es in bestimmten Substanzen zu finden (Seite 151 ff.), wo namentlich die Ansicht vertheidigt wurde, das Phlogiston sei mit dem Wasserstoff identisch. Diese Lehre, von Cavendish und Kirwan (Seite 153) aufgestellt, wurde besonders von dem Letztern und von Priestley verfochten (Seite 161 ff.). Lavoisier's Ansicht, daß das Phlogiston nicht existire und seine Annahme unrichtig sei, wurde zwar von Stahl's Anhängern heftig bekämpft (Seite 146 ff.), und die Phlogistontheorie selbst sehr verschiedenartig abgeändert, um sie mit den neueren Entdeckungen in Einklang zu bringen (Seite 155 ff.), allein das antiphlogistische System behielt, Kirwan's und Priestley's hartnäckiger Vertheidigung (Seite 161 ff.) ungeachtet, die Oberhand (Seite 160 und 164), und in unserem Jahrhundert sind nur selten Ansichten ausgesprochen worden, welche an die Annahme des Phlogistons noch erinnern.

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung.

Die genauere Untersuchung der atmosphärischen Luft, die Unterscheidung anderer Gasarten von ihr und das Studium ihrer Eigenschaften haben eigentlich der Chemie ihren jetzigen Charakter gegeben; diejenige Richtung in der Chemie, welche das jetzige Zeitalter einleitete, wurde als die pneumatische unterschieden, weil der Umsturz der Phlogistontheorie, die Geltendmachung des antiphlogistischen Systems, außer auf der Berücksichtigung der Quantitätsverhältnisse bei den chemischen Processen, vorzüglich auf der genaueren Erkenntniß der Gasarten beruhte.

Sehr spät erst wurden die Gase Gegenstand genauerer Forschung, und lange dauerte es, bis man nur an die Existenz von Gasen, die von der gemeinen Luft wesentlich verschieden seien, glaubte; lange Zeit gaben die Metalle und ihre Verbindungen die hauptsächlichsten Gegenstände ab, an welchen chemische Untersuchungen angestellt wurden, bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts das Studium der verschiedenen Gasarten die allgemeine Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog, wo denn auch in kurzer Zeit eine große Menge derselben entdeckt und die wichtigsten unter ihnen bald ihrer chemischen Natur nach genauer erkannt wurden.

Kenntnisse der Alten über luftförmige Körper.

Sehr dürftig war die Kenntniß der luftförmigen Körper in älterer Zeit. — Vielen Philosophen galt schon vor Plinius die Luft, wie auch das Feuer, als ein leichtes Element, welches den damaligen Begriffen gemäß nach oben strebe, während die Erde und das Wasser schwere Elemente seien, d. h. ein Bestreben haben, sich nach unten hin zu bewegen. Doch nahm

Kenntnisse der Alten über luftförmige Körper.

man an, die Luft könne an der Bildung von Körpern Antheil nehmen, in ihre Mischung eingehen. Während aber nach diesen Ansichten Viele der Luft die Schwere absprachen, scheinen Andere aus derselben Zeit sie als schwer, als einen Druck nach unten ausübend, betrachtet zu haben; so wenigstens scheint schon Vitruvius das Aufwärtssteigen des Wassers in Pumpen zu erklären. Was die chemischen Eigenschaften der gasartigen Körper angeht, so liegt hierüber aus jener frühen Zeit wenig vor; daß die Luft zur Unterhaltung des Feuers nothwendig ist, war erkannt; daß luftartige Stoffe von denen der gemeinen Luft verschiedene Eigenschaften haben können, hatte man gleichfalls bemerkt; so spricht Plinius davon, daß an manchen Orten erstickende, an anderen brennbare Luftarten aus der Erde aufsteigen.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Die Kenntniß der Gasarten machte in den folgenden Jahrhunderten nur geringe Fortschritte. Was die Araber darüber wußten, ist uns wieder zweifelhaft, da den späteren lateinischen Uebersetzungen ihrer Schriften, was die Bedeutung einzelner Ausdrücke angeht, sehr zu mißtrauen ist. Bei den Abendländern wird von dem 14. bis 17. Jahrhundert jedes Gas meist als spiritus oder flatus bezeichnet; der erstere Ausdruck findet sich in gleicher Bedeutung bei Plinius, wo die aus der Erde aufsteigenden erstickenden Gasarten als spiritus letales bezeichnet werden. Wenn die Uebersetzer des Geber im 16. Jahrhundert des Arabers Begriff durch dieses Wort richtig wiedergegeben haben, so will es fast scheinen, als ob dieser schon über gasartige Körper einige Kenntniß gehabt habe. In dem Eingange zu der Summa perfectionis magisterii spricht er von den Chemikern, in welch verschiedener Weise und aus wie verschiedenen Körpern diese das Mittel zur Metallveredlung darzustellen versuchten, und auch de supponentibus, in spiritibus artem fore. Er sagt hier: Sunt et alii nitentes sese in experientiis, spiritus in corporibus figere, sed eisdem delusio similiter angarias attulit et desperationem, et coacti sunt ex ea hanc scientiam non esse credere, et contra eam arguere. Est enim turbationis illorum causa, atque sedulitas, quoniam in infusione corporum spiritus ita dimittunt, nec eis adhaerent, imo asperitate ignis aufugiunt. — — Accidit similiter et quandoque delusio, quia et secum corpora ignem effugiunt, et hoc est, cum non fixi spiritus corporum profundo inseparabiliter adhaeserunt, quoniam volatilis summa superat summam fixi. — — Tota illorum probatio haec est: Si corpora vultis con-

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

vertere, tunc si per aliquam medicinam fieri hoc sit possibile, per spiritus ipsos fieri necesse est; sed ipsos non fixos corporibus utiliter adhaerere non est possibile; immo fugiunt et immunda relinquunt illa. Ipsos autem fixos non est possibile ingredi, cum terra facti sunt, quae non infunditur, et tamen inclusi corporibus fixi apparent, non tamen sunt. Aut ab eis recedunt ipsis manentibus, aut ambo simul confugiunt. Solche Stellen scheinen am verständlichsten zu werden, wenn man unter Spiritus Gas versteht, wie man dies auch gethan hat, allein diese Auslegung ist nothwendig ohne Einsicht in die arabischen Schriften sehr unsicher, da darunter auch Säuren oder ähnliche Körper verstanden sein können. Solche Stellen finden sich indeß bei Geber noch öfters; so z. B. sagt er in derselben Schrift, wo von der Sublimation die Rede ist: Inventio vasis aludelis est ut fingatur vas de vitro spissum, de alia enim materia non valeret, nisi forte similis esset substantiae cum vitro; solum enim vitrum et sibi simile, cum poris careat, potens est spiritus tenere ne fugiant et exterminentur ab igne.

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

Bei den abendländischen Alchemisten findet sich nur wenig, was für die Geschichte der Kenntnisse über die Gase im Allgemeinen von Interesse wäre; doch herrschte schon frühe die Ansicht, von der gemeinen Luft in ihren Eigenschaften abweichende luftförmige Körper seien nicht wesentlich von derselben verschieden, sondern nur in Folge von Beimischungen. Solche luftförmige Körper stellte man zwar damals noch nicht künstlich dar, allein man beachtete doch die natürlich vorkommenden, und die Eintheilung der Gasarten in zweierlei Hinsicht, in athembare und nicht athembare, und in entzündliche und nicht entzündliche, kam damals in Aufnahme. Von den in Bergwerken vorkommenden Gasarten unterscheidet Basilius Valentinus, in seinem letzten Testamente, die entzündlichen als Beiwitterung, und die erstickenden als Wettersatz, und diese Eigenschaften beruhen auf gewissen Beimischungen zu der gemeinen Luft; er sagt z. B. »das ist aber wohl zu merken, daß das Wetter darum Wetter heißet, daß es nicht eine lautere Luft ist, wie hier oben bei uns, sondern es führet immer etwas mit sich, das da dicker und dem Menschen schädlicher ist, als die Luft hier oben.«

Den bei chemischen Operationen sich bildenden Gasarten wurde wenig Beachtung geschenkt; nahm man auch eine Gasentwicklung wahr, so bezeichnete man diese, ohne weitere Untersuchung, als ein Hervorbrechen von Luft. So erwähnt Paracelsus der Gasentwicklung bei der Auflösung

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

von Eisen in Schwefelsäure. Libavius' Kenntniß der Luftarten schränkte sich gleichfalls auf die erstickenden und entzündlichen Grubenwetter ein; aufmerksamer war Turquet de Mayerne, welcher um 1650 in seiner Pharmacopoea die Entzündlichkeit der aus Eisen mit Schwefelsäure sich entwickelnden Luft hervorhob. — Unbeachtet blieben J. Rey's schöne Untersuchungen (1630); er bereits suchte die Ansicht, daß die Luft schwer sei, durch Versuche zu bestätigen, da ein Gefäß, in welches man mit Kraft Luft gepreßt habe, dadurch schwerer werde, und im Gegentheil leichter, wenn aus ihm durch Erhitzen Luft ausgetrieben worden sei; ebenso behauptete er bereits, die Luft könne Verbindungen eingehen, in welchen sie ungemein verdichtet sei, und von ihrem Zutreten leitete er die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle ab (vgl. Seite 131 ff. dieses Theils).

Van Helmont's Untersuchungen.

Genauere Forschungen über die Gase stellte gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts van Helmont an; zu dem, was in Bezug hierauf schon im I. Theile (Seite 121 f.) mitgetheilt wurde, wollen wir hier noch Einiges nachtragen.

Van Helmont unterschied die luftartigen Flüssigkeiten, welche in ihren Eigenschaften von der gemeinen Luft abweichen, und doch auch keine Dämpfe sind, zuerst als Gase. Diesen Namen gab er in Ermangelung eines andern; paradoxi licentia, in nominis egestate halitum illum (die sich entwickelnde Luft) Gas vocavi, non longe a Chao veterum secretum. Woher das Wort zunächst genommen ist, weiß man nicht; nach Juncker, dem bekannten Schüler Stahl's, soll es aus Gäscht, dem bei der Gährung entstehenden Schaume, abgeleitet seien. — Die Gase hielt van Helmont für Substanzen, welche von der Luft wesentlich verschieden seien; sie seien namentlich dichter, allein sie seien ihrerseits weniger dicht als die eigentlichen Dämpfe. Sat mihi interim, sciri, quod Gas, vapore, fuligine, stillatis oleositatibus longe sit subtilius, quamvis multoties aëre densius. Von den Dämpfen unterscheidet er aber die Gase sehr bestimmt, indem er die letzteren als nicht condensirbar definirt: Gas est spiritus non coagulabilis; er wiederholt dieses Merkmal, wo er von den Gasarten spricht, die er gemeinschaftlich als Gas sylvestre bezeichnet (alle ihm bekannten, welche unentzündbar sind, und die Flamme und das Athmen nicht unterhalten): Gas sylvestre sive incoërcibile, quod in corpus cogi non potest visibile. Auf der Nichtcondensirbarkeit beruht die Eigenschaft der Gase, bei ihrer Entwicklung mit Ueberwindung aller Hinder-

nisse sich einen Ausweg zu verschaffen: Gas, vasis incoërcibile, foras in aërem prorumpit; und auch die Wirkung des Schießpulvers beruht darauf: Historiam gas exprimit proxime pulvis tormentarius.

Van Helmont's Untersuchungen über Gase.

Van Helmont erdachte sich keine Vorrichtung, um die Gase, deren Existenz er beobachtete, aufzufangen und genauer zu studiren. Seine Wahrnehmungen sind deßhalb oft unvollkommen, seine Zusammenfassungen verschiedener Gase unter demselben Namen unrichtig, wie wir dies im I. Theil (Seite 121) bereits bemerkten. Andererseits überraschen seine Angaben auch wieder theilweise durch ihre Richtigkeit, wie aus dem a. a. O. Berichteten hervorgeht und sich bei der Geschichte der einzelnen Gase, der Kohlensäure namentlich, noch besonders ergeben wird. Van Helmont erkannte die hauptsächlichsten Umstände, wo sich besondere Gase bilden; er hebt als solche hervor: die Verbrennung, die Gährung, die Fäulniß, die Einwirkung von Säuren auf Metalle, kalkartige Körper u. a.

Es wurden oben die Angaben van Helmont's zusammengestellt, welche über den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen Aufschluß geben. Es ist hier noch Einiges darüber nachzutragen, weil die Ansichten über den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen für die Geschichte der Erkenntniß der ersteren von Wichtigkeit ist. Van Helmont statuirt einen Unterschied zwischen Luft und Gas, und zwischen Gas und Dampf; er leugnet bestimmt, daß sich die Luft je zu Wasser condensiren könne (vgl. unten über die Verwandlung beider in einander), aber er glaubt, daß Gas in Dampf übergehen könne, und dieser Dampf könne sodann zu Flüssigkeit werden. Die Ausdünstung des kalten Wassers bezeichnet er als Gas, aus warmem Wasser steige Dampf (vapor) auf. Unter letzterem versteht er, was wir Dunst nennen, fein zertheiltes Wasser; der vapor aber geht nach ihm in Gas über, nicht durch die Wärme, sondern durch Kälte; die Wolken sind Dampf, und sie werden zu Gas (der Himmel wird heiter) bei Kälte. Gas kann aber nur wieder zu Wasser werden, wenn es zuvor in Dampf verwandelt war; diese Verwandlung geht in der Atmosphäre vor sich, aber sie würde vielleicht nicht eintreten, wenn nicht noch ein anderes Agens, das Blas coeli oder stellarum, thätig wäre.

Auf diese, nicht immer klaren, Aeußerungen über den Unterschied zwischen Luft, Gas und Dampf folgen später eine Menge von Meinungen, welche die Verhältnisse zwischen diesen Körpern sehr verschieden deuten; noch vor fünfzig Jahren waren nicht wenige Chemiker der Ansicht, alles Gewichtige in den Gasen sei Wasser, alle Gase seien nur veränderte Dämpfe.

Das Studium der luftartigen Substanzen gewann ein vermehrtes Interesse, nachdem durch Toricelli (1643) die Schwere der Luft außer Zweifel gesetzt war. Ausgezeichnete Gelehrte begannen jetzt sich mit Untersuchungen über die atmosphärische Luft zu beschäftigen, und im Zusammenhange damit auch mit der Untersuchung anderer Gasarten. Unter ihnen ist vorzüglich Boyle zu nennen, welcher über die Veränderung der Luft durch Verbrennung schöne Versuche anstellte (vgl. Seite 136 f.); was er über künstlich darzustellende Gasarten wußte, veröffentlichte er vorzüglich 1680 in seiner Abhandlung: Continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects; the second part, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air etc. Was van Helmont Gas genannt hatte, bezeichnete Boyle als factitious air, erkünstelte Luft. Bei seinen Untersuchungen, ob Luft künstlich hervorgebracht werden könne, sammelte er als einer der Ersten ein sich entwickelndes Gas in geschlossenem Raume; um die Möglichkeit einer solchen Hervorbringung zu beweisen, läßt er einen Glaskolben mit verdünnter Schwefelsäure füllen, einige Eisenstücke hineinwerfen, sogleich das Gefäß schließen und mit der Mündung unter der Oberfläche derselben Flüssigkeit in einem andern Gefäß öffnen; bald fülle sich alsdann der Glaskolben ganz mit Luft. Allein obgleich Boyle von der so entwickelten Luftart wußte, daß sie entzündlich ist, findet sich doch nichts in seinen Schriften, wonach er den neuen Körper als wesentlich von der gemeinen Luft verschieden angesehen hätte; dasselbe gilt hinsichtlich seiner Aussprüche über die bei der Gährung oder aus Korallen mit Essig sich entwickelnde Luftart, deren erstickende Eigenschaft er gleichwohl kannte.

Boyle's Versuche über Gase.

Noch andere englische Gelehrten beschäftigten sich damals mit der Auffammlung und Untersuchung der Gasarten. Boyle lenkte 1664 die Aufmerksamkeit der Londoner Societät auf den luftförmigen Stoff, welcher bei der Auflösung von Austerschaalen in Essig sich entwickelt, und bald darauf machte Wren *) den Vorschlag, eine gährende Flüssigkeit in eine Flasche zu thun, an deren Mündung man eine mit einem Hahne versehene Blase befestigen solle, um

Wren's Versuche.

*) Christoph Wren, einer der gelehrtesten und berühmtesten Architekten, war 1632 in Wiltshire geboren. Er war Professor der Astronomie an dem Gresham-College zu London, und später zu Oxford; in der Mathematik und fast in allen Zweigen der Naturwissenschaft zeichnete er sich durch selbstständige Untersuchungen aus. Er starb 1723.

die sich entwickelnde Luft aufzufangen. Bekannt war ihm auch, daß Weinsteinöl mit Säuren dieselbe Luftart liefere, und daß diese vom Wasser absorbirbar sei. Auch machte er vor der Societät den Versuch, in einer zweihalsigen Flasche Luft zu entbinden, an deren einer Oeffnung eine Blase befestigt war, und durch deren andere Scheidewasser auf Austerschaalen gegossen wurde; er zeigte zudem, daß diese Luftart von der aus Kupfer mit Scheidewasser zu erhaltenden verschieden sei, da die letztere nicht vom Wasser verschluckt werde. — Mayow besprach in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo 1669, ob Luft künstlich erzeugt werden könne; sein Apparat, um hierfür den Beweis zu führen, war ganz der eben beschriebene von Boyle; Mayow sammelte darin das aus Eisen mit Salpetersäure und das aus Eisen mit verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Gas. Von der erstern Luftart meinte er: licet aura a spiritu nitri et ferro mutuo exaestuantibus producta in liquorem nunquam commigrabit, vix tamen credendum est, eam revera aërem esse, und von der letztern: utrum aura istius modi revera aër sit nec ne, non adeo facile est intellectu. Allein er entschied sich nicht bestimmt darüber. Zwischen den beiden künstlich bereiteten Gasarten bemerkte er den Unterschied, daß die aus Eisen mit Salpetersäure frisch bereitete theilweise von der Flüssigkeit absorbirt werde, die aus Eisen mit Schwefelsäure aber nicht. — Zu einer bestimmten Unterscheidung von Gasen als von der Luft wesentlich verschiedenen Körpern gelangte Mayow nicht.

Wren's Versuche über Gase.

Mayow's Versuche.

Viele Andere theilten zu jener Zeit, um 1670 bis 1690, Beobachtungen über Luftarten mit, meist aber über natürlich vorkommende, und die Angaben gingen nur auf die erstickenden Eigenschaften oder die Entzündlichkeit. Das künstlich dargestellte kohlensaure Gas untersuchte noch Johann Bernoulli *) in seiner Dissertatio de effervescentia et fermentatione (1690); er entwickelte es aus Kreide mit Säuren, und wandte zu seiner Aufsammlung einen ganz ähnlichen Apparat an, wie schon Mayow und Boyle ihn gebraucht hatten. Ueber die chemische Natur dieser Luftart gab indeß auch Bernoulli keinen Aufschluß; die Bereitung derselben führte er nur als Beweis an, daß in festen Körpern Luft enthalten sein könne.

Joh. Bernoulli's Versuche.

*) Johann Bernoulli, geboren zu Basel 1667, gehört der durch so viele ausgezeichnete Mathematiker berühmten Familie dieses Namens an; auch er beschäftigte sich vorzugsweise mit Mathematik, welche Wissenschaft er als Professor von 1693 an zu Wolfenbüttel, von 1695 an zu Gröningen und von 1705 an zu Basel lehrte, wo er 1748 starb.

Hales' Untersuchungen über Gase.

Um Vieles weiter wurde die Chemie der Gase durch Hales *) gebracht; seine Beobachtungen über diesen Gegenstand legte er nieder in seinen Vegetable Staticks, or an Account of some statical Experiments on the Sap in Vegetables, — — — —; also a Specimen of an Attempt to Analyse the Air, by a great Variety of Chymico-Statical Experiments (1727). In zwei Beziehungen zeichnen sich seine Untersuchungen vor denen seiner Vorgänger aus; er wandte einen bessern Apparat zur Darstellung und Auffammlung der Gase an, und versuchte zuerst quantitative Bestimmungen, was die Mengen von Gas betrifft, welche bei chemischen Operationen hervorgebracht oder verschluckt werden. Während die früheren Chemiker zur Darstellung einer Luftart meist dasselbe Gefäß zur Entbindung und zur Auffammlung benutzt hatten, indem sie ein Glasgefäß mit verdünnter Säure füllten, mit der Mündung unter dieselbe Flüssigkeit tauchten, und unter das Glasgefäß Kreide oder Metall brachten, — trennte Hales das Gefäß zur Entwicklung der Gase von dem Recipienten. Sein Apparat bestand aus einer Retorte, deren langgezogener Hals unter die Mündung eines Glasgefäßes reichte, welches, mit Wasser gefüllt, verkehrt in einem größern Gefäße mit der Mündung unter Wasser aufgehangen war. In der Retorte unterwarf er viele Substanzen der trocknen Destillation, ließ andere darin gähren oder mischte darin verschiedene Körper; er wandte stets bestimmte Mengen der angewandten Stoffe an, und bestimmte so genau wie möglich, wie viel Luft sich erzeugte. Die erhaltenen Luftarten prüfte er höchstens auf ihre Entzündlichkeit oder das Vermögen, die Flamme zu unterhalten; oft begnügte er sich damit, an dem Product nur den luftförmigen Charakter nachzuweisen, sofern es nicht condensirbar sei, sondern mit der gemeinen Luft gleiche Elasticität habe. An dem Salpetergas kannte er die Eigenschaft, bei Mischung mit gemeiner Luft roth zu werden, und eine beträchtliche Menge davon zu verschlucken. Eine große Zahl von Gasen stellte Hales dar, ohne indeß ihre wesentliche Verschiedenheit von der gemeinen Luft einzusehen; von allen Gasarten, die er entwickelte, glaubte er, daß sie nur wegen gewisser Beimischungen abweichende Eigenschaften

*) Stephan Hales war 1677 in der Grafschaft Kent geboren; er widmete sich dem geistlichen Stande, und starb 1761 zu Riddington als Prediger und Almosenier der verwittweten Prinzessin von Wales. Seine meisten chemischen Wahrnehmungen enthält der I. Theil seiner Statical Essays (Vegetable Staticks, 1727 zuerst erschienen), weniger der II. (Haemastaticks, 1733).

zeigen; so war er der Meinung, die Luft werde durch das Athmen oder das Brennen nur in der Art zur fortgesetzten Unterhaltung dieser Processe untauglich gemacht, als sie durch schädliche Dämpfe aus dem Thiere oder der Flamme verunreinigt werde; diese Verunreinigungen suchte er aus der verdorbenen Luft abzuscheiden, indem er sie durch Flanell, welcher mit verdünnter Kalilösung getränkt war, streichen ließ, und er glaubte seine Meinung bestätigt zu finden, als er die so behandelte Luft wieder geschickter zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens fand. Hales glaubte noch mit seinem Apparate, zu dessen Füllung er nur Wasser benutzte, zu finden, daß bei der Einwirkung vieler Stoffe auf einander sich nicht Luft erzeuge, sondern im Gegentheil noch Luft verschluckt werde. Er glaubte dies namentlich zu finden, wenn er saure Dämpfe in demselben entband, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Salmiak, bei der Entwicklung von Dämpfen des brennenden Schwefels. Er glaubte deßhalb, daß in allen Säuren viel Luft enthalten sei, und wandte diese Ansicht an, um die Gasentwicklung zu erklären, welche bei der Auflösung von milden Alkalien und Metallen in Säuren stattfindet (vgl. Seite 32 dieses Theils und den folgenden Abschnitt über Wasser und Wasserstoff).

Hales' Untersuchungen über Gase.

Ungeachtet seiner zahlreichen Versuche kam also Hales doch nicht zu der Erkenntniß, daß es mehrere wesentlich verschiedene Luftarten giebt; in Allem, was er unter luftförmiger Gestalt erhielt, glaubte er reine oder verunreinigte atmosphärische Luft zu sehen; der Schluß, zu welchem ihn seine Untersuchungen führten, war auch kein anderer, als daß er den Beweis geliefert zu haben glaubte, die Luft gehe in die Zusammensetzung der meisten Substanzen ein, und sei in ihnen in fester Gestalt befindlich; sie lasse sich in verschiedenen Graden der Reinheit und demgemäß mit verschiedenen Eigenschaften aus den Substanzen wieder erhalten. Die Luft sei als ein wahres Element anzusehen, welches materiell zur Zusammensetzung der meisten Körper beitrage.

Als ein Element betrachtete in diesem Sinne auch Boerhave die Luft. In seinen Elementis chemiae (1732) handelte er weitläuftig über dieselbe, mehr aber die physikalischen Eigenschaften derselben als ihre chemischen hervorhebend. Boerhave besprach auch die künstliche Erzeugung von Luft, und wandte hierzu einen neuen Apparat an; er stellte nämlich die Versuche, ob sich Luft durch die Einwirkung zweier Körper auf einander entwickelt, in dem Innern einer Glocke an, aus welcher er die Luft vorher ausgepumpt hatte, und aus den Beobachtungen an dem mit diesem Raume

Boerhave's Ansichten.

Boerhave's Ansichten über Gase. communicirenden Barometer schloß er auf die Menge der sich entbindenden Luft. Aber auch er unterschied noch nicht die verschiedenen Luftarten, welche er so erhielt, als wesentlich von einander verschieden.

Ebenso wenig die anderen, zunächst auf ihn folgenden Chemiker. So wurde 1750 in der Pariser Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung von Venel über die Sauerbrunnen gelesen, worin stets vorausgesetzt wurde, die in diesen enthaltene Luft sei mit der gewöhnlichen atmosphärischen einerlei. Black's Ansichten. Scharfsinniger war Black, welcher (1755) bei seinen Arbeiten über den Unterschied zwischen den ätzenden und milden Alkalien (vgl. Seite 32 ff.) die Kohlensäure unter dem Namen der fixen Luft als ganz verschieden von der atmosphärischen erkannte. Der Apparat, dessen er sich zu ihrer Darstellung bediente, nähert sich schon sehr der heute noch gebräuchlichen pneumatischen Vorrichtung. Black warf kohlensaures Salz in eine Glasflasche, welche eine verdünnte Säure enthielt; die Flasche wurde schnell mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine schwanenhalsförmige Röhre ging, deren anderes Ende unter ein mit Wasser gefülltes und in Wasser umgestülptes Gefäß tauchte.

In dem Streite, welcher sich nach Black über die Ursache der Kausticität der Alkalien erhob (vgl. Seite 37 ff. dieses Theils), waren seine Anhänger zwar alle darin mit ihm einverstanden, daß die milden Alkalien sich durch einen Gehalt an Luft von den ätzenden unterscheiden; aber Verschiedenheit der Ansichten herrschte darüber, ob diese in den milden Alkalien enthaltene Luft von der atmosphärischen wesentlich verschieden sei, oder nicht. Mackbride erklärt sich in seinen Experimental Essays (1764) für eine wesentliche Verschiedenheit der fixen Luft von der atmosphärischen; er erkannte jedoch, daß die erstere in kleiner Menge in der letztern enthalten ist. Jacquin, in seinem Examen chemicum doctrinae Meyerianae (1769) meinte indeß, beide Luftarten seien nicht wesentlich verschieden. Die Frage, ob ein Cavendish's Ansichten. solcher Unterschied wirklich statthaben könne, unterwarf um diese Zeit Cavendish einer sorgfältigen Prüfung; in seinen Experiments on factitious Air, welche 1766 publicirt wurden, zeigte er, daß zwei solcher erkünstelten Luftarten, wie er die Gase nannte, von der atmosphärischen Luft ganz und gar verschieden sind, die fixe Luft nämlich und das Wasserstoffgas. Doch Baumé's Ansichten. meinte noch Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), man dürfe die verschiedenen Luftarten nicht als eigenthümliche Stoffe untersuchen, da sie nur Abänderungen der gemeinen Luft, Verunreinigungen

derselben durch aufgelöste fremdartige Körper, seien, sondern die Forschung müsse ausschließlich auf diese beigemischten Körper gehen, welche man von dem Auflösungsmittel, der eigentlichen Luft, zu isoliren streben müsse.

Baumé's Ansichten über Gase.

Bergman, welcher 1774 Untersuchungen über die Kohlensäure publicirte, die ihn schon mehrere Jahre beschäftigt hatten, betrachtete dieselbe hier als ein eigenthümliches Gas. — Priestley scheint bei seinen ersten Versuchen über die Gase (1772) noch die Ansicht gehabt zu haben, sie seien nur veränderte atmosphärische Luft; wenigstens meint er einmal, jede verdorbene (zur Unterhaltung des Athmens nicht taugliche) Luft, — möge sie nun dargestellt sein, indem man in gemeiner Luft Kohlen verbrannt oder Metalle verkalkt u. s. w. habe, — lasse sich stets durch Schütteln mit Wasser wieder zu athembarer Luft machen; allein er widersprach selbst bald dieser Meinung. Später behandelte er stets die verschiedenen Luftarten, von welchen er eine so große Anzahl entdeckte (vgl. I. Theil, Seite 240 ff.), als wesentlich verschiedene Körper, die indeß Zusammensetzungen unter einander sein können; wie er denn die entzündliche Luft als Phlogiston und den Sauerstoff für einfachere Luftarten hielt, die atmosphärische Luft für Sauerstoff, der mit Phlogiston theilweise, den Stickstoff für solchen, der mit Phlogiston ganz gesättigt sei. Seine Ansichten hierüber sind indes nie ganz deutlich entwickelt; die Bildung von Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff suchte er z. B. daraus zu erklären, daß diese Luftarten Wasser in sich enthalten, und in seiner letzten Schrift: the doctrine of phlogiston established etc. (1800), erklärte er sich geradezu für die Hypothese, daß Wasser die Grundlage von allen Arten von Luft sei, und daß also ohne dasselbe keine derselben hervorgebracht werden könne; in einigen Fällen, wie bei der leichten brennbaren Luft, möge der Gehalt an Wasser wohl dem ganzen Gewicht des Gases entsprechen. — Sehen wir ab von den theoretischen Ansichten Priestley's, so ist noch das Verdienst hervorzuheben, welches er sich um die Chemie der Gase durch Angabe des pneumatischen Apparats erworben hat, der im wesentlichen noch unverändert nach seinen Angaben gebraucht wird. Er zuerst construirte die eigentliche Wanne mit dem Support für die mit Gas zu füllenden Gefäße, welche man bisher unbequemer durch Aufhängen oder in ähnlicher Art unter Wasser hielt. Er zuerst wandte den Quecksilberapparat an.

Priestley's Ansichten.

Unter Priestley's Zeitgenossen waren noch mehrere Chemiker der Ansicht, es gebe eigentlich nur Eine wahre Luft, und die anderen Gase seien

Ansichten über Gase.

nur Modificationen derselben. Es gründete sich diese Ansicht auf das Vorurtheil, welches wir bei den Anhängern Stahl's um so tiefer eingewurzelt finden, je mehr die ganze Phlogistontheorie auf einer einzelnen Anwendung dieser Meinung beruhte, — daß nämlich alle Körper von gemeinsamen ausgezeichneten Eigenschaften Modificationen oder Zusammensetzungen Eines Körpers seien, der als der eigentliche Träger dieser Eigenschaften gelten müsse. Nach dieser Ansicht war in allen verbrennlichen Körpern ein Phlogiston, in allen Säuren eine Ursäure, in allem Aetzenden ein Kausticum angenommen worden, und so meint auch noch Macquer in seinem Dictionnaire de Chymie (1778), ob er gleich die verschiedenen Gasarten getrennt, als besondere Körper, abhandelt, die ganze Chemie scheine ihm darzuthun, daß es nur eine einzige eigentliche Luft gebe, ebenso wie es nur Ein Feuer, Ein Wasser und Eine Erde gebe, welche letztere indeß noch nicht rein dargestellt, sondern uns nur in Abänderungen und in Zusammensetzungen, welche die verschiedenen Erdarten derselben darstellen, bekannt sei. — Lavoisier sprach sich dagegen stets dafür aus, die Gase für wesentlich verschieden zu halten; seine Ansicht wurde mit der Aufnahme des antiphlogistischen Systems die herrschende; die Gase gelten von nun an als Verbindungen eines oder mehrerer Elemente mit Wärmestoff, als Körper, die unter einander nur hinsichtlich des Aggregationszustandes, nicht hinsichtlich ihrer chemischen Constitution, etwas Gemeinsames haben. Durch Lavoisier wurde auch die Bezeichnung Gas in das antiphlogistische System eingeführt; sie war seit van Helmont nur selten gebraucht worden; Macquer wandte sie zuerst wieder allgemein an und Lavoisier behielt sie dann bei.

Macquer's Ansichten.

Lavoisier's Ansichten.

So weit war hier die Geschichte der Erkenntniß der Gase im Allgemeinen zu geben; genauere Angaben werde ich bei der Berichterstattung über die einzelnen gasförmigen Körper anführen. Ehe wir zu der Betrachtung übergehen, wie sich unsere jetzigen Ansichten über die am frühesten untersuchte luftförmige Flüssigkeit, die atmosphärische, ausbildeten, will ich hier noch Einiges über frühere Dichtigkeitsbestimmungen an Gasen mittheilen.

Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Der Geschichte der Physik gehören die ersten Untersuchungen über das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft an; für die Geschichte der Chemie haben die Angaben über die Dichtigkeitsverhältnisse der Gasarten Interesse, weil für diese später ein Zusammenhang mit den Verbindungsverhältnissen nachgewiesen wurde. Mayow ist wohl der Erste, welcher (1669)

das specifische Gewicht eines künstlich dargestellten Gases zu ermitteln suchte; von dem Rückstande aus der atmosphärischen Luft, nachdem sie zur Unterhaltung der Verbrennung gedient hat, welcher von Wasser nicht aufgenommen wird, giebt er an, er sei etwas leichter als gemeine Luft. Später versuchte Hales (1727) eine solche Bestimmung an der durch Destillation aus dem Weinstein erhaltenen Luft, fand aber keinen Unterschied in dieser Beziehung zwischen der künstlichen und der gemeinen Luft. Genügende Versuche über das specifische Gewicht der Gasarten stellte zuerst Cavendish an (1766); er bestimmte die Dichtigkeit des Wasserstoffgases zu 0,09, die des Kohlensäuregases zu 1,57, die Dichtigkeit der Luft als Einheit gesetzt. Ihm folgten Priestley, Lavoisier und besonders Kirwan, dessen Dichtigkeitsbestimmungen für die Gase vieles Ansehen genossen. In seinem Essay on Phlogiston (1787) theilte er folgende Bestimmungen mit (die eingeklammerten Zahlen bedeuten die jetzt als richtig angenommenen specifischen Gewichte):

Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Gemeine Luft		1,000	(1,000)
Dephlogistisirte Luft	(O)	1,103	(1,109)
Phlogistisirte Luft	(N)	0,985	(0,971)
Salpeterluft	(N_2O_2)	1,194	(1,040)
Vitriolsaure Luft	(SO_2)	2,265	(2,219)
Fixe Luft	(CO_2)	1,500	(1,525)
Hepatische Luft	(SH_2)	1,106	(1,179)
Alkalische Luft	(N_2H_6)	0,600	(0,589)
Brennbare Luft	(H)	0,084	(0,069)

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gasarten erhielt für die Chemie hauptsächliche Wichtigkeit, nachdem Gay-Lussac (1808) seine Entdeckungen über die einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase gemacht hatte, und man daraus zur Erkenntniß des Zusammenhanges zwischen dem specifischen Gewicht eines Körpers im Gaszustande und seinem Atomgewichte gekommen war (vgl. Seite 377 ff. im II. Theile). In dieser Beziehung wurden auch von jetzt an Bestimmungen der Dampfdichtigkeit häufiger von Chemikern ausgeführt; Gay-Lussac selbst untersuchte mehrere Dämpfe auf diese Eigenschaft schon 1809. Die Bekanntwerdung von Dumas' Methode (1826), die Dampfdichtigkeit zu ermitteln, trug endlich vorzüglich dazu bei, daß solche Bestimmungen jetzt so vielfach vorliegen.

Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen.

Mit der genauern Erkenntniß der Gase als von der gemeinen Luft verschiedener Körper hatte man sie auch von den Dämpfen unterschieden, in-

Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen.

dem man die eigentlichen Gase als permanent elastisch-flüssige, die Dämpfe als condensirbare elastisch-flüssige Körper definirte. Lavoisier machte zwar schon 1784 darauf aufmerksam, daß diese Verschiedenheit keine absolute sei, indem z. B. der Aether in einer Atmosphäre, in welcher das Quecksilber nur etwa 20 Zoll hoch stehe, als wahres Gas erscheinen müsse. Jener Unterschied wurde indeß doch noch lange anerkannt, und die Ansicht, daß gewissen Körpern die Gasform wesentlich zukomme, erhielt sich, bis Faraday (1823), nachdem er auf H. Davy's Anregung die Einwirkung der Wärme auf Chlorhydrat in verschlossenen Gefäßen studirt und die Condensation des Chlors außer Zweifel gesetzt hatte, ein Verfahren kennen lehrte, um mehrere bis dahin für permanent gasförmig gehaltene Körper in den tropfbar flüssigen Zustand überzuführen.

Ansichten über die Constitution der Atmosphäre.

Gehen wir nach dieser allgemeinen Betrachtung der Erkenntniß verschiedener Gasarten zu der Untersuchung über, welche Ansichten man über die atmosphärische Luft hegte. In chemischer Beziehung ist aus der Zeit, wo die atmosphärische Luft für ein Element galt, die Ansicht vorzüglich wichtig, daß sich die Luft in Wasser, und umgekehrt, verwandeln könne; außerdem haben wir dann noch durchzugehen, wie die Luft als ein zusammengesetzter Körper erkannt worden ist.

Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander.

Seit Aristoteles galten Luft, Wasser, Feuer und Erde als Elemente, aber eine Verwandlung derselben in einander wurde für möglich gehalten (vergl. Seite 269 ff. im zweiten Theile). Plinius spricht sich für diese Verwandlung mehrmals deutlich aus; nach ihm entstehen die Wolken (Wasser) durch Verdickung der Luft: aër densatur nubibus, oder: Non negaverim, nubes liquore egresso in sublime, aut ex aëre coacto in liquorem gigni. Die Luft (welche sich als Wind kund giebt) entsteht umgekehrt aus dem Wasser: Ventos, vel potius flatus, posse et ex arido siccoque anhelitu terrae gigni non negaverim; posse et aquis aëra exspirantibus, qui neque in nebulam densetur, nec crassescat in nubes. Diese Meinung erhielt sich lange. So glaubte Paracelsus, die Luft bestehe aus Wasser und Feuer, das erstere gehe durch Einwirkung des letzteren in wahre Luft über. Zuerst leugnete dies van Helmont, welcher geradezu die Behauptung aufstellte: aquam nunquam, nequidem per frigus,

perire, aut in aërem, ullis naturae aut artis conatibus, mutari posse, et vicissim aërem nullis saeculis aut dispositionibus (nequidem pro guttula unica) in aquam reduci posse. Durch die stärkste Compression, versicherte er, könne die Luft nicht zu Wasser verdichtet werden, und er stützte sich auf einen Versuch, wo bei starker Zusammendrückung der Luft in einer eisernen Pumpe diese zersprengt wurde, was nicht geschehen sein könne, wenn sich die Luft zu Wasser verdichtet hätte. Ebenso leugnete Boyle bestimmt, daß eine Verwandlung von Luft in Wasser oder umgekehrt statthaben könne. Doch blieb dieser Gegenstand noch lange streitig; Newton scheint den Wasserdampf als einen der Luft mindestens nahe verwandten Körper angesehen zu haben; aqua calore convertitur in vaporem, qui est genus quoddam aëris, meint er in der Optice (1701). So behauptete auch die Verwandelbarkeit des Wassers in Luft in Deutschland Eller 1745, in Frankreich Demachy 1774, und bestimmt glaubte noch de Luc in seinen Idées sur la Météorologie (1786), der Wasserdampf könne sich unter Mitwirkung der Elektricität in gemeine Luft und diese wiederum in Wasser verwandeln, und nur auf diese Weise lasse sich die oft plötzliche Wolkenbildung erklären.

Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander.

Diese Ansicht wurde dadurch widerlegt, daß man die Luft als eine Zusammensetzung von einfachen Stoffen kennen lernte, welche weder einzeln in Wasser verwandelbar sind, noch sich zu chemischen Verbindungen vereinigend Wasser hervorbringen können.

Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der Atmosphäre.

Die Nothwendigkeit der Luft zur Unterhaltung des Athmungsprocesses mußte von Anfang an erkannt sein; in Beziehung hierauf wird auch die Luft schon in den frühesten Zeiten zu den Elementen, zu den Dingen, deren Vorhandensein für die Existenz einer Menge von Gegenständen nothwendig ist, gerechnet. Bis zu dem 17. Jahrhundert wird aber stets die atmosphärische Luft als ein einfacher Körper betrachtet, der als Ganzes wirke; der Chemiker, welcher im Anfange jenes Jahrhunderts die gründlichsten, seiner Zeit weit vorgreifenden Kenntnisse über die Luft als einen Körper, der chemische Verbindungen einzugehen im Stande sei, besaß — Jean Rey war (1630) der Ansicht, die atmosphärische Luft wirke als Ganzes, nicht etwa nur theilweise, wenn sie die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung hervorbringe. Aber gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts werden schon Ansichten geäußert, welche die atmosphärische Luft als eine Mischung verschiedener Körper be-

Ansichten darüber, wie die Luft bei dem Athmen wirkt.

trachten lassen. Nach diesen Ansichten ist zwar die atmosphärische Luft ein Element (und sogar, nach der Meinung Vieler, wie in dem Vorhergehenden weitläufiger entwickelt worden ist, der einzige an und für sich luftförmige Körper), aber sie enthält Beimischungen, welche für gewisse Processe, wie z. B. das Athmen und das Verbrennen, vorzugsweise wirksam sind. Die Untersuchung, wie die Luft bei dem Athmen wirkt, steht in so engem Zusammenhange mit der Erkenntniß ihrer Constitution, daß wir hier nothwendig den Ansichten über das Athmen, so weit sie vom chemischen Standpunkt aus entwickelt wurden, Aufmerksamkeit schenken müssen.

Van Helmont bemerkte schon, daß, wenn in einem mit Wasser abgesperrten Gefäße ein Licht brennt, das Wasser in das Gefäß hineindringt, und in der zuletzt noch vorhandenen Luft die Flamme erlischt; doch untersuchte er diese Luft nicht genauer. Andere Ansichten darüber, inwiefern die Luft durch Gehalt an gewissen Bestandtheilen wirkt, äußerte Sylvius de le Boë, und zwar zunächst in Beziehung auf den Athmungsproceß. In seiner Disputatio de respiratione usuque pulmonum (1660) entwickelte er seine Gründe, weßhalb er das Athmen als etwas der Verbrennung ganz Aehnliches betrachte. Die Aehnlichkeiten sind indeß nach ihm nur äußerliche, daß nämlich, wie starkes Feuer den Zutritt von mehr Luft nöthig habe, als schwaches, so auch bei starkem Athmen mehr Luft verbraucht werde, als bei schwachem, und daß mit der Absperrung der Luft das Verbrennen und das Athmen gleichmäßig unterbrochen werden. Ganz anders aber wirkt nach ihm die Luft bei dem Athmen, als bei dem Verbrennen. Das Eintreten von Luft in den Körper wirkt nämlich nach Sylvius nicht wärmeerregend, sondern abkühlend; er sieht das Athmen nicht wie das Verbrennen als eine Quelle der Wärme an. Als den Ort der Wärmeerzeugung in dem menschlichen Körper betrachtet Sylvius das Herz; Wärme werde hier frei, indem säuerlicher Milchsaft mit alkalischem Blute zusammenkomme und aufbrause (vergl. Seite 136 ff. im I. Theile). Die Wirkung der eingeathmeten Luft bestehe nun darin, die Hitze, welche das Blut bei dem Aufbrausen in dem Herzen angenommen habe, zu mäßigen, und bei dem Ausathmen werden die bei jenem Aufbrausen entwickelten Dämpfe ausgestoßen. Die kühlende Wirkung aber verdanke die Luft dem Gehalt an einem kühlenden Salze, an Salpeter. Ueber das Vorkommen von Salzen in der Luft sprach sich Sylvius noch weiter in einer Rede de affectus epidemii Leidae anno 1669 grassantis causis naturalibus aus; nach ihm sind in der

Sylvius' Ansicht.

Luft Salpetersäure und flüchtiges Laugensalz enthalten; die erstere werde in den nördlichen Ländern durch unterirdisches Feuer in die Atmosphäre getrieben, und der Nordwind führe sie zu uns, das letztere hingegen bringe der Südwind aus den südlichen Gegenden. Sei Salpetersäure mit flüchtigem Laugensalz gebunden in der Luft, so entstehe strenge Kälte, gleich wie bei der Auflösung von Salmiak in Wasser starke Abkühlung eintrete.

Sylvius' Ansicht.

Diese Ansichten van Helmont's waren hier wiederzugeben, weil in ihnen zuerst eine Meinung auftritt, welche später allmälig sich verbessernd zu ziemlich richtigen Urtheilen über die Wirkung Eines Bestandtheils der Atmosphäre führte, die Meinung nämlich, in der Luft seien salpetrige Theilchen enthalten. Zunächst findet man dies wieder vermuthet von Hooke in seiner Micrographia (1665), welcher hier allgemein behauptete, in der Luft befinde sich ein Bestandtheil, welcher einem im Salpeter zu findenden ähnlich sei, ohne jedoch diese Ansichten weiter zu entwickeln (vergl. die Geschichte der Verbrennungstheorieen, Seite 133 dieses Theils). Ausführlicher wird die Annahme, daß in der Luft salpetrige Theilchen existiren, welche an der Verbrennung, dem Athmen, der Bildung von Säuren u. s. w. einen activen Antheil nehmen, von Mayow (Tractatus duo de respiratione et de rhachitide 1668 und besonders Tractatus quinque medico-physici 1669) entwickelt. In dem letztern Werke enthält die Abhandlung de Sal-Nitro et Spiritu nitro-aëreo so vieles hierher Gehörige vom größten Interesse, daß eine weitläufigere Analyse eines Theils derselben hier zu geben ist. Mayow beginnt mit einer Untersuchung über die Zusammensetzung des Salpeters. Er kommt zu den Schluß, der Salpeter bestehe aus einer sehr feurigen Säure und Alkali. Er spricht nun von der Entstehung des Salpeters; hierzu trage die Luft bei, denn ausgelaugte Salpetererde belade sich wieder mit dem Salze, wenn sie nochmals längere Zeit der Luft ausgesetzt werde. Aber nicht der ganze Salpeter stamme aus der Luft, denn er selbst sei nicht flüchtig, und auch das Alkali in ihm sei es nicht; nur der flüchtige Theil des Salpeters komme aus der Luft, der fixe hingegen von der Erde. Den Ursprung des flüchtigen Theils des Salpeters, der Salpetersäure, bespricht er nun im 2. Kapitel, de parte aërea igneaque spiritus nitri. Diese Säure verdanke wohl ihre Entstehung der Luft, wie schon vorher nachgewiesen sei, und viele Thatsachen bezeugen; so z. B., daß salia quaecunque fixa, et volatilia, uti etiam vitriola, ad totalem spirituum acidorum expulsionem calcinata, postquam aliquandiu aëri exposita

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

fuerint, aciditatem quandam contrahant, et aliquatenus nitrosa evadant. Porro chalybis limatura, aëri humido exposita, haud aliter quam a liquoribus acidis corroditur, et in crocum martis aperitivum convertitur. Ut videatur spiritum quendam acidum nitrosumque in aëre residere.

Dieser Schluß ist der Uebergang zu Mayow's System, und dieses selbst ist richtiger, als die Schlußfolgerung, durch welche er zu der Aufstellung desselben gelangte. Mayow erinnert zuerst, die Luft könne unmöglich wahre Salpetersäure in sich enthalten, denn diese wirke auf die Thiere und die Flamme ganz anders, als die Luft. Also könne die Salpetersäure nicht gebildet in der Luft vorhanden sein; quanquam autem spiritus nitri totaliter ab aëre non procedit, credendum tamen est, partem ejus aliquam ab aëre oriundam esse, aus den vorhin angezeigten Gründen.

Mayow geht nun direct zu dem Beweis über, daß dieser Theil der Luft, welcher zu der Bildung der Salpetersäure beiträgt und in ihre Zusammensetzung mit eingeht, zugleich der Theil der Luft ist, welcher die Verbrennung unterhält. Concedendum esse arbitror, nonnihil, quicquid sit, aëreum, ad flammam quamcunque conflandam necessarium esse; denn bei Absperrung der Luft verlöscht die Flamme. At non est existimandum, pabulum igneo-aëreum (dieser das Verbrennen unterhaltende Stoff) ipsum aërem esse, sed tantum partem ejus magis activam, subtilemque; denn in einem (mit Wasser abgesperrten) Raume verlöschen die Lichter eher, als die ganze Luft verzehrt ist.

Dieser das Verbrennen unterhaltende Theil der Luft ist nun nicht Salpeter, wie Einige glauben, wohl aber arbitrari fas est, particulas aëris igneas, ad flammam quamcunque sustinendam necessarias, in sal-nitro hospitari, partemque ejus magis activam igneamque constituere; denn die Zumischung von Salpeter zu einer brennbaren Substanz ersetzt den Zutritt der Luft; Schwefel brennt im luftleeren Raume nicht, wohl aber, wenn ihm Salpeter beigemischt ist. Mayow kommt so zu dem Schluß, partem nitri aëream nihil aliud, quam particulas ejus igneo-aëreas esse, und bemerkt dann: Circa partem spiritus nitrosi aëream statuimus, eam nihil aliud esse, quam particulas igneo-aëreas, quae ad flammam quamcunque conflandam omnino necessariae sunt. Quocirca particulas istas igneas, aërique communes, particulas nitro-aëreas sive spiritum nitro-aëreum in futurum nuncupare liceat.

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

In dem 3. Kapitel spricht nun Mayow de spiritus nitro-aërei igneique natura. Er sei an und für sich nicht sauer, nicht fix; er sei zur Verbrennung nothwendig (vergl. Seite 134); er trete bei der Verkalkung der Metalle an diese, und sei die Ursache der Gewichtsvermehrung (vergl. Seite 135); er sei in den Säuren enthalten, was in dem 4. Kapitel, de liquorum acidorum ortu besonders besprochen wird (vergl. Seite 14 f.); er vorzüglich wirke bei der Gährung (vergl. da), wie im 5. Kapitel de fermentatione auseinandergesetzt wird. In dem 6. Kapitel endlich spricht Mayow de spiritu nitro-aëreo, quatenus obrigescentiam vimque resiliendi rebus inducit, hier kommt für unsern Gegenstand nichts besonders Bemerkenswerthes vor; im 7. zeigt er, vim aëris elasticam a spiritu nitro-aëreo provenire; er zeigt hier, daß bei der Verbrennung (in mit Wasser abgesperrten Gefäßen) das Volum der Luft vermindert wird, ebenso bei dem Athmen. Die Analogie zwischen dem Athmungs- und dem Verbrennungsproceß beweist Mayow noch, indem er durch das Experiment zeigt, daß das Athmen eines Thiers und das Brennen einer Kerze in einem gewissen Raume nur etwa halb so lang stattfindet, als das Athmen des Thiers allein, oder das Brennen der Kerze allein. Er schließt: credendum est, animalia ignemque particulas ejusdem generis ex aëre exhaurire. Er hebt hervor, daß bei der Verbrennung und dem Athmen eine Luft zurückbleibt, welche zur Unterhaltung dieser Processe unfähig ist, und er wiederholt den Schluß, nicht die ganze Luft sei zur Respiration und zur Verbrennung tauglich. Er bespricht dann, wie die particulae nitro-aëreae, welche der Luft durch die Verbrennung und das Athmen entzogen werden, ihr wohl wieder zukommen, und vermuthet, sie mögen ihr durch die Sonnenstrahlen wieder zugeführt werden. In dem 8. Kapitel handelt er de spiritu nitro-aëreo, quatenus ab animalibus hauritur. Er sucht hier zu beweisen, daß bei dem Athmen die particulae nitro-aëreae aus der Luft von dem Blute in den Lungen absorbirt werden, und daß dadurch eine Gährung entstehe, welche mit Wärmeentwicklung verbunden sei, ähnlich wie die Kiese sich bei Aufnahme jener Partikeln (wodurch sie in Vitriole übergehen) erhitzen; und Mayow zweifelt nicht, daß diese Gährung die Ursache der Blutwärme sei; das Warmwerden der Thiere bei starker Bewegung habe darin seinen Grund, daß alsdann stärkeres Athmen und stärkere Gährung im Blute wegen größerer Aufnahme jener Partikeln aus der Luft stattfinde. Ebenso werde die blühendere Farbe des arteriellen Blutes durch die Verbindung des dunkleren

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

venösen mit den particulis nitro-aëreis hervorgebracht. — Die anderen Kapitel enthalten nichts für unsern Gegenstand besonders Wichtiges.

Was die anderen Bestandtheile der Luft angeht, welche sie mit dem spiritus nitro-aëreus constituiren, so ermittelte Mayow, daß die Luft, welche nach dem Verbrennen in geschlossenen Gefäßen über Wasser zurückbleibt, etwas leichter ist, als die gemeine Luft, und daß sie die Verbrennung nicht unterhält und von Wasser nicht absorbirbar ist.

Mayow's scharfsinnige Ideen fanden Anklang bei mehreren seiner Landsleute; in ähnlicher Art, wie er es versucht hatte, strebte auch der berühmte Arzt Thomas Willis, eine Erklärung für das Athmen und die Entstehung der thierischen Wärme zu geben. Mayow hatte das Athmen als einen dem Verbrennen ähnlichen Proceß betrachtet, weil in beiden Fällen Absorption des spiritus nitro-aëreus stattfinde; die Entstehung der Blutwärme hatte er als auf einer Gährung beruhend betrachtet. Willis hingegen betrachtet das Athmen und das Verbrennen als gleiche Processe; durch die Respiration werde eine wahre Verbrennung eingeleitet, die nur sehr langsam vor sich gehe. Seiner Abhandlung: Affectionum, quae dicuntur hystericae et hypochondriacae, Pathologia spasmodica vindicata (1671), ist eine Exercitatio medico-physica de sanguinis incalescentia sive accensione beigefügt, worin folgende Meinungen vertheidigt werden: Die Blutwärme könne nur auf dreierlei Arten entstehen, auf welche allein Flüssigkeiten sich zu erhitzen vermögen; durch Zuführung von Wärme, oder durch Mischung von Säuren mit anderen Körpern, oder durch Verbrennung. Daß die Blutwärme eine Wirkung der beiden ersteren Ursachen sei, wird geleugnet, aber er behauptet, daß sie von der dritten Ursache herrühre: Quoad tertium, quo liquida effervent, modum: licet durus videatur sermo sanguinem accendi, attamen cum nulli praeterea possumus, quid vetat huic causae incalescentiam ejus adtribuere? Er stützt sich bei seiner Beweisführung auf die Verbrennungstheorie, welche wir schon oben (Seite 135) mitgetheilt haben, und erklärt nun die Athmungserscheinungen. Ersticken ist nach ihm die Folge davon, daß die particulae nitrosae, welche einen Bestandtheil der Luft ausmachen (weßhalb Salpeter ebenso gut als Luft die Verbrennung unterhalten kann), nicht mehr in die Lungen treten können; in den Lungen geht nach ihm die Einwirkung dieser Partikeln auf das Blut vor sich. Die Verbrennung des Blutes im Menschen

Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

findet nach Willis von seiner Zeugung an Statt; in dem Fötus geht sie aber kaum merklich vor sich, instar titionis cinere obvoluti tarde ac minute solum ardet, et calorem vix ullum dispergit; — — quam primum vero foetus, partu tempestivo in lucem editus, spirare incipit, ignis vitalis pabulum nitrosum illico accipiens, se late explicat, ac per totam massam sanguineam effervescentia excitata quandam quasi flammam accendit; et quia sanguis tum primo in pulmones irruens, ibidemque aëris accessu potitus, exardescere incipit, visceris istius caro prius rubicunda, mox in subalbidam, instar carnis elixae, mutatur, atque sanguis ipse insignem alterationem subit, nam qui e dextro cordis sinu vasa pneumonica atropurpureus fluit, inde statim e pulmone redux, calorem coccineum et quasi flammeum inducit, adeoque rutilans sinistrum cordis sinum et arterias appendices pertransit. — — Quod autem spectat ad colorem sanguinis, inter circulandum ab atropurpureo in coccineum, et ab hoc in illum, tam varie immutatum, dico hujus causam immediatam esse, aeris nitrosi cum sanguine admistionem; quod certe constat, quia mutatio in coccineum ibidem loci incipit, ubi sanguis aëris accessu maxime potitur.

Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Auch Boyle beschäftigte sich mit der Untersuchung, inwiefern Athmen und Verbrennen die Luft verändert, und ob ein bestimmter Bestandtheil der Luft hieran besondern Antheil nehme; seine Tracts, containing Suspicions about some hidden qualities of the Air (1674), seine Second continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air, about Fire, Animals etc. (1680), seine General history of the Air (1692) und mehrere andere Schriften aus dieser Zeit enthalten vieles Dahingehörige. Doch war Boyle zu vorsichtig, als daß er so bestimmte Schlußfolgerungen wie seine Vorgänger gewagt hätte. Boyle überzeugte sich, daß bei der Verbrennung und bei dem Athmen etwas aus der Luft weggenommen wird, was er aber nur unbestimmt bezeichnete als some vitale substance diffussed through the air, whether it be a volatile nitre, or (rather) some yet anonimous substance, sydereal or subterraneal. Diese Substanz als eine salpetrige zu bezeichnen, wie es die anderen eben besprochenen Gelehrten gethan hatten, nahm Boyle Anstand, weil es keineswegs direct nachgewiesen sei, daß jener Bestandtheil

Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft.

Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft.

der Luft wirklich salpeterartig sei; though I agree with them, in thinking, that the air is in many places impregnated with corpuscles of a nitrous nature, yet I confess, that I have not been hitherto convinced of all, that is wont to be delivered about the plenty and quality of the nitre in the air: for I have no found, that those, that build so much upon this volatile nitre, have made out by any competent experiment, that there is such a volatile nitre abounding in the air. Welches aber die anderen Bestandtheile der Luft seien, untersuchte Boyle nicht; namentlich unterließ er es, genauer die Natur des Rückstandes von Luft zu untersuchen, welcher bei der Verkalkung von Metallen in geschlossenen Räumen blieb. Diese Lücke wurde später zuerst von Hawksbee ausgefüllt, welcher 1710 die Luft, die über glühende, in Röhren eingeschlossene, Metalle hingestrichen war, genauer prüfte; er fand, daß die so veränderte Luft unathembar ist, und die Flamme auslöscht.

Andere Ansichten über die Atmosphäre, um 1700.

Während man in England gegen das Ende des 17. Jahrhunderts, nach Mayow's und Willis' Bemühungen zu urtheilen, auf dem besten Wege zu sein schien, die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und insbesondere denjenigen ihrer Bestandtheile, welcher an der Verkalkung, der Verbrennung und dem Athmen activen Antheil nimmt, zu erkennen, schenkte man in den anderen Ländern diesem Gegenstande nur wenig Aufmerksamkeit, und wo dies geschah, verwickelte man sich in irrigen Ansichten. So herrschten in Deutschland zu jener Zeit noch die verworrenen Meinungen von schwefligen, mercurialischen und salzigen Theilchen, die in der Luft seien. In diesem Sinne behauptete der kurbrandenburgische Leibarzt Elsholz in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1675, die Luft enthalte salzige (saure) Bestandtheile, denn Kolkothar (der Rückstand von der Destillation des Eisenvitriols) liefere bei wiederholter Destillation neuerdings Schwefelsäure, wenn er zuvor lange der Luft ausgesetzt gewesen sei; und die schwefligen Theile aus der Luft lassen sich nach ihm in gläsernen Gefäßen unter der Form eines braunen Pulvers aus den Sonnenstrahlen sammeln. So auch schloß Stahl noch in seiner »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen« (1723), daß in der Atmosphäre Schwefelsäure enthalten sei, weil aus einer (unreinen) Potaschelösung, welche der Luft lange ausgesetzt bleibe, schwefelsaures Kali auskrystallisire. Und solche Behauptungen konnten bei vielen Chemi-

fern die richtigeren Ansichten verdrängen, welche Mayow und einige seiner Zeitgenossen über die Constitution der Luft aufgestellt hatten; wenig berücksichtigt wurden diese, und schon in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts kaum mehr beachtet.

Hales' Ansichten über die Atmosphäre.

So betrachtet Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) die atmosphärische Luft als ein Ganzes; er weiß wohl, daß die Luft durch die Verbrennung von Körpern in ihr nur vermindert, nicht gänzlich absorbirt wird, allein er zieht daraus nicht den Schluß, daß nur ein Theil der Luft bei der Verbrennung mitwirkt. Er ist der Ansicht, daß bei dem Athmen Luft von dem Blute in den Lungen absorbirt wird, allein er läßt auch hier die Absorption auf die ganze Luft, nicht auf nur einen Theil derselben, gehen. So ist Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) weit entfernt davon, zu glauben, die thierische Wärme hänge mit dem Athmungsprocesse zusammen, sondern er stellt sich vor, sie entstehe durch die Reibung des Blutes an den inneren Wandungen der Adern. An fluida tritu calorem non generant? fragt er, und fährt fort: si elastica, omnino. Si non elastica, difficulter. Unde aqua difficulter tritu calet. Attamen si fluida non elastica urgentur impetu summo, per angustissimos canales, calor ab attritu in iis suscipitur, quia Elementa ultima in his elastica utcunque videntur esse. Si vero fistulae elasticae sint, per quas liquor agitur, tum tanto ardentior poterit calor gigni. Hinc sanguis noster elasticus, per arterias elasticas violenter actus, calet in motu sanitatis. At vero, quo indoles sanguinis plus vergit in ingenium aquae neutiquam elasticae, eo minus caloris intra corpus producitur; aut etiam, quo in arteriis ipsis elater magis deficit. Das Athemholen hat nach Boerhave, ähnlich wie es schon Sylvius de le Boë (Seite 190) sich gedacht hatte, den Zweck, das Blut in den Lungen abzukühlen, welches hier, wo es die stärkste Reibung ausübe, sich sonst so stark erhitzen würde, daß eine Zersetzung desselben augenblicklich erfolgen müßte. Sanguis in arctos, elasticos, fortes canales arteriae pulmonalis, vi cordis dextri, atque molimine ingenti respirationis, pressus actusque, necessario per unum pulmonem fertur copia aeque magna, quam, eodem tempore, per universum corpus, omnesque ejusdem partes, simul. Hinc igitur idem sanguis nulla in parte corporis usque adeo atteri adeoque et calescere poterit, quam in pulmone solo. Foret ergo calor illius homini intolerabilis, imo lethalis. Verum aër, respirando ductus in pulmonem, est semper

Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

frigidior longe, quam hic sanguis. Et, per Malpighiana, sanguis hic in arteriolas minimas fusus, quae vesiculis pulmonum tenuissimis applicantur undique, per superficies ergo incredibiliter latas, exponitur aëri per omnia momenta temporis renovato, adeoque semper frigido, unde sanguis, ex se, in nulla iterum totius corporis plaga refrigeratur plus, hoc respectu, quam in pulmone nostro. Vah! quae mirabilitas! ubi in alios, necessarios, usus maxime calefieri debebat sanguis, ibi rursum maxime refrigerari omnino debuit ob alias, aeque necessarias, causas. Salva vitae integritate, non poterat sanguis, chylusque recens, apte agi per omnes totius machinae fistulas vitales, nisi vi summi attritus solveretur in elementa subtilissima, maximeque divisa, in pulmonibus; id vero fieri haud poterat sine ingenti simul nato calore. Si autem ille tantus mansisset applicatus sanguini non refrigerato simul per alias, et quidem eodem pariter tempore applicatas, causas; omnis ille sanguis, inquam, brevissimo tempore, totus computruisset, atque sustulisset omnium sane pestilentialissimo morbo vitam. Auf diese Weise urtheilte Boerhave über das Athemholen und die thierische Wärme, mißtrauisch gemacht durch die großen Irrthümer, welche die iatrochemische Schule begangen hatte, gegen alle Erklärungsweisen, welche die Lebensprocesse auf chemische zurückzuführen suchten.

Black hat Nichts über die Zusammensetzung der Atmosphäre geäußert, wohl aber constatirte er (1757), daß bei dem Athmen fixe Luft erzeugt wird, dieselbe, welche die ätzenden Alkalien mild macht. Er überzeugte sich davon, weil die ausgeathmete Luft, durch ein Glasrohr in Kalkwasser geblasen, dieses fällt, und er glaubte, das Athmen bestehe vorzugsweise, wenn nicht ausschließlich, in der Verwandlung der atmosphärischen Luft in fixe.

Endlich kam die Zeit, wo durch die so verschiedenartigen Bestrebungen Priestley's, Scheele's und Lavoisier's die Constitution der Atmosphäre festgestellt und die Natur ihrer einzelnen Bestandtheile genauer untersucht wurde.

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Priestley's Arbeiten, welche hierher gehören, stehen keineswegs unter sich in einem streng folgerechten Zusammenhange; er entdeckte Vieles, was auf die Zusammensetzung der Atmosphäre Bezug hat, ehe er diesen Gegenstand als eigentliches Ziel seiner Untersuchungen sich vorsetzte. Schon 1771 fand er, daß die fixe Luft, welche sich bei dem Athmen bildet und die atmo-

sphärische Luft zur Unterhaltung des Lebensprocesses untauglich macht, durch die Pflanzen in solche verwandelt wird, welche wieder zum Athmen tauglich ist, allein noch wußte er nicht, daß in der Atmosphäre Ein Bestandtheil sich befindet, der allein den Lebensproceß unterhält, und in welchen die fixe Luft von den Pflanzen umgewandelt wird. Er entdeckte 1772 in dem Stickoxyd ein Mittel, diesen Bestandtheil der Luft quantitativ zu bestimmen, ohne noch sein Vorhandensein zu ahnen; nur empirisch wies er nach, daß dieses Gas mit atmosphärischer Luft eine um so beträchtlichere Raumsverminderung hervorbringt, je weniger sie bereits durch den Athmungsproceß verdorben ist. In demselben Jahre veröffentlichte er die Entdeckung, daß, wenn man Kohlen in einem mit Wasser abgesperrten Glasgefäße durch ein Brennglas entzündet, fixe Luft entsteht; daß ein Fünftheil von der angewandten Luft hierbei in fixe Luft umgewandelt und von Kalkwasser absorbirbar wird, daß die rückständige Luft weder das Verbrennen noch das Athmen zu unterhalten fähig ist, noch von einer feuchten Mischung aus Eisenfeile und Schwefel absorbirt wird. Er betrachtete weder diese rückständige Luft als einen Bestandtheil der Atmosphäre, noch jene Luft, welche bei der Verbrennung in fixe Luft umgewandelt wurde. Schon ein Jahr früher, wie er gleichfalls 1772 veröffentlichte, hatte er sogar diesen letztern Bestandtheil der Luft ziemlich rein erhalten, durch Erhitzung des Salpeters in einem Flintenlauf, und er hatte bemerkt, daß das sich hier entwickelnde Gas die Verbrennung ungemein befördert. Erst 1774 widmete er diesem Bestandtheile der Luft nähere Aufmerksamkeit; am 1. August dieses Jahres stellte er aus dem rothen Quecksilberkalk durch Erhitzung ein Gas dar, das vom Wasser nicht absorbirt wurde, und in welchem die Verbrennung mit größerer Lebhaftigkeit, als sonst, stattfand. Priestley's erste Schlußfolgerung erinnert, zum letzten Mal, an die salpetrigen Theilchen in der Luft, welche Hooke, Mayow und Willis supponirt hatten; die Eigenschaft des neuen Gases, auf verbrennende Substanzen ähnlich wie Salpeter zu wirken, leitete ihn zuerst auf die Vermuthung, der Quecksilberkalk, aus dem es ausgetrieben worden war, möge bei seiner Bereitung (durch Erhitzen des Quecksilbers in offenen Gefäßen) etwas Salpeterartiges angezogen haben. Bei seinem Aufenthalt in Paris 1774 verschaffte er sich ganz reines Quecksilberoxyd, welches ihm dieselbe Luftart ergab. Er verglich sie mit einer andern, welche er schon früher entdeckt hatte, dem Stickoxydul, das gleichfalls die Verbrennung begünstigt, allein es war auch hiervon verschieden. Endlich prüfte er die Idee,

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Entdeckung des Sauerstoffgases.

ob das Quecksilber vielleicht bei seiner Bereitung dieses Gas aus der Luft anziehe, an der Mennige, welche auf ähnliche Weise dargestellt wird, und er erhielt aus dieser dasselbe Gas. Er fand später, daß diese Luftart etwas schwerer ist, als gewöhnliche Luft, und von 1775 an vertheidigte er die Ansicht, sie sei das eigentliche Unterhaltungsmittel des Athmens und des Verbrennens, sie sei reine, von Phlogiston freie, also dephlogistisirte Luft, und in der gemeinen Luft sei sie als Bestandtheil enthalten, mit anderer Luft, phlogistisirter, gemengt.

Rutherford's Entdeckung des Stickstoffs.

In Beziehung auf diesen andern Bestandtheil der Luft hatte man inzwischen gleichfalls Fortschritte gemacht. Priestley's Landsmann Rutherford zeigte 1772, daß, Hales' Ansicht (vergl. Seite 183) entgegen, die atmosphärische Luft durch den Athmungsproceß nicht nur durch Beladung mit schädlichen Dämpfen verdorben wird, sondern daß sie einen Bestandtheil in sich enthält, welcher an und für sich zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens unfähig ist. Er stellte diesen dadurch dar, daß er aus Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die fixe Luft durch Kalilauge entfernte; der Rückstand verlöschte, im Widerspruch gegen Hales' Behauptung, die Flamme und erstickte die hineingebrachten Thiere.

Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Geordneter, als Priestley's Versuche, und nach dem Ziel der Untersuchung bewußter hinstrebend, waren Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre. Sie sind in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« zusammengestellt, welche 1777 zuerst gedruckt wurde, waren aber, wie Bergman in seinem Vorbericht erinnert, schon zwei Jahre früher vollendet, wornach also die hier zu erwähnenden Entdeckungen von

Entdeckung des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

1774 und 1775 datiren. In dieser Abhandlung stellt Scheele gleich nach der Einleitung den Satz auf: »Die Luft muß aus elastischen Flüssigkeiten von zweierlei Art zusammengesetzt sein.« Er beweist dies zunächst durch eine Reihe von Versuchen, wo durch gewisse (absorbirende) Mittel stets nur ein Theil der atmosphärischen Luft hinweggenommen wurde. In Gefäße von bestimmtem Rauminhalt brachte er Schwefellebersolution, eine Auflösung von Kali, welche mit den Dämpfen von brennendem Schwefel gesättigt war, trocknende Oele, den feuchten Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit Kali, Eisenfeile mit Wasser und ähnliche Substanzen, und sperrte die Gefäße ab; nach einiger Zeit öffnete er sie unter Wasser, und es fand sich stets, daß jetzt weniger Luft in den Gefäßen enthalten war,

als zuerst; es fehlten 20 bis 30 Procent der ursprünglich angewandten Luft. Dabei bildete sich, wenn Schwefelleber als luftvermindernden Mittel angewandt wurde, Schwefelsäure. Scheele erklärte sich den Vorgang folgendermaßen: Die Luft habe das Phlogiston, den einen Bestandtheil des Schwefels, an sich gezogen, wodurch der andere Bestandtheil, die Schwefelsäure, frei geworden sei; er glaubte zuerst, das Phlogiston habe die Eigenschaft, wenn es sich mit Luft verbinde, die Elasticität derselben zu vermindern, d. h. zu bewirken, daß sie einen kleinern Raum einnimmt, als vorher. Er sah aber auch ein, daß in diesem Falle die bei den Versuchen rückständig bleibende Luft specifisch schwerer sein müsse, als die atmosphärische, weil die erstere in diesem Falle nur die letztere auf einen kleinern Raum zusammendrückt und zudem noch mit Phlogiston beladen wäre. Allein zu seinem Erstaunen fand er diese rückständige Luft specifisch leichter, als die gemeine. Aus den vorhergehenden Versuchen glaubte also Scheele nur schließen zu können, daß die Luft aus zwei von einander verschiedenen Flüssigkeiten bestehe, von denen die eine (welche er verdorbene Luft nannte, weil sie das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten kann) gar keine Neigung habe, das Phlogiston an sich zu ziehen, die andere hingegen »zu solcher Attraction eigentlich aufgelegt sei und welche letztere zwischen dem dritten und vierten Theile von der ganzen Luftmasse ausmache«, wo aber diese letztere Luftart, nachdem sie sich mit dem Phlogiston verbunden habe, hinkomme, sei durch besondere Versuche zu bestimmen. Er stellte diese in folgender Weise an. Er ließ Phosphor oder Wasserstoffgas in einem abgesperrten Kolben brennen; es hatte beträchtliche Verminderung des Luftvolums Statt; wenn er ein Wachslicht oder Kohlen statt des Phosphors anwandte, so glaubte er keine Verminderung der Luft wahrzunehmen, aber er fand, daß sich dafür fixe Luft bildet, und zwar dem Raume nach so viel, als die Raumsverminderung der Luft bei den anderen Versuchen (mit Phosphor und Wasserstoffgas) betrug. Wohin aber in den letzteren Fällen die verschwindende Luft geht, konnte sich Scheele durch das Experiment nicht deutlich machen, und sein Drang nach einer Erklärung leitete ihn zu der verfehlten Hypothese, der bei der Verbrennung des Phosphors oder des Wasserstoffs verschwindende Theil der Luft vereinige sich mit dem Phlogiston zu Wärme, welche durch das Glas hindurch entweiche.

Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Diese falsche Theorie, daß die Wärme aus Phlogiston und einem Bestandtheile der atmosphärischen Luft zusammengesetzt sei, führte ihn indeß

Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und Stickstoff.

ganz folgerecht zu der Darstellung des letztern Bestandtheils. Scheele hatte die verschiedenen Veränderungen der Salpetersäure genau studirt, er glaubte, die rauchende Salpetersäure sei reine Säure mit wenig Phlogiston; er stellte diese dar, indem er Salpeter mit Vitriolöl destillirte; bei Anwendung starker Hitze entstand ein Schäumen in der Retorte und ein Gas entwickelte sich bei der Bildung der rauchenden Salpetersäure, in welchem die Verbrennung mit größerer Flamme und blendenderem Lichte statthatte, und welches mit drei Theilen solcher Luft, wie sie aus gemeiner Luft nach dem Verbrennen des Phosphors übrig bleibt, gemischt, eine der gemeinen ganz gleiche Luft gab. Hier hatte Scheele den einen Bestandtheil der Luft dargestellt, den er wegen seiner Wirkung auf brennende Körper Feuerluft nannte; er glaubte ihn bei dieser Operation durch Zersetzung der Wärme erhalten zu haben, deren einer Bestandtheil, das Phlogiston, mit der Salpetersäure rauchende Säure gebildet habe, während der andere Bestandtheil, Feuerluft, dabei frei geworden sei.

Scheele suchte nun noch nach anderen Körpern, welche so starke Affinität zum Phlogiston haben, daß sie die Wärme zersetzen können. Für einen solchen hielt er den Braunstein, von dem er 1774 bereits gezeigt hatte, daß er selbst die Salzsäure dephlogistisiren könne. Er erinnerte sich jetzt auch der damals beobachteten Erscheinung, daß bei der Erhitzung des Braunsteins mit Schwefelsäure in einem offenen Tiegel Kohlenstaub, welcher zufällig hinzukam, mit blendendem Glanze verbrannte. Er destillirte also jetzt Braunstein mit Schwefelsäure und sammelte das sich entwickelnde Gas; es war Feuerluft. Braunstein mit Phosphorsäure ergab dasselbe Gas; er glaubte es auch durch die Erhitzung von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Quecksilber ebenso rein zu erhalten, aber am besten und wohlfeilsten durch die Erhitzung des Salpeters. Stets bilde es sich hier durch Zersetzung der Wärme; bei der Darstellung aus Salpeter gebe das Phlogiston der Wärme an den Salpeter, und es entstehe ein Salz aus phlogistisirter Salpetersäure und Kali; die Feuerluft der Wärme werde frei. Ebenso reducire die Wärme den Silber-, Gold- und Quecksilberkalk; ihr Phlogiston mache diese Kalke zu Metallen, ihre Feuerluft werde frei.

Von dieser Feuerluft wies nun Scheele nach, daß sie in der Atmosphäre enthalten ist und den Theil derselben bildet, welcher bei der Verbrennung, bei dem Athmen, bei der Einwirkung von Schwefelleber u. s. w.

verschwindet. Reine Feuerluft verschwand gänzlich, wenn Phosphor in ihr entzündet wurde; aus Mischungen von Feuerluft und verdorbener Luft verschwand durch das Brennen des Phosphors gerade so viel dem Raume nach, als die zugesetzte Feuerluft betragen hatte.

Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und den Stickstoff.

Scheele schloß richtig, da die verdorbene Luft, der eine Bestandtheil der Atmosphäre, specifisch leichter sei, als diese, müsse die Feuerluft, der andere Bestandtheil, specifisch schwerer sein, und bestätigte diese Folgerung durch directe Wägung.

Er zeigte weiter, daß nur die Feuerluft aus der Atmosphäre bei dem Athmen verbraucht wird, und daß sich dabei fixe Luft bildet.

Nach Scheele's Ansichten, wie er sie 1777 aussprach, stammt also das künstlich darzustellende Sauerstoffgas meist aus der Wärme, die man auf solche Körper wirken läßt, welche Verwandtschaft zum Phlogiston haben. Daß der Sauerstoff Bestandtheil der Metallkalke sei, spricht er nicht bestimmt aus; man könnte im Gegentheil aus vielen seiner Aeußerungen eher schließen, er glaube es nicht; allein er fand, daß sich aus den Kalken edler Metalle Feuerluft entwickeln läßt, und außerdem äußert er sich auch, er betrachte die Metallkalke als den Säuren ganz analog; in Hinsicht auf die letzteren aber spricht er aus, daß sie alle aus der Feuerluft ihren Ursprung nehmen (vergl. Seite 17), und hiernach scheint es, als ob er auch in den Metallkalken einen Gehalt an Sauerstoff vermuthet habe. — Auf seine theoretischen Ansichten über das Sauerstoffgas werde ich weiter unten, bei der Zusammenstellung der verschiedenen Meinungen über diesen Gegenstand, zurückkommen. Beendigen wir zuvor die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre und über die Entdeckung des Sauerstoffs durch die Angabe von Lavoisier's Arbeiten, welche hierher gehören.

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

In Bezug auf die ersten Untersuchungen Lavoisier's, welche das Verhalten der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung zum Gegenstande haben, wurde bereits früher (Seite 145) hervorgehoben, daß Lavoisier bis zu 1774 die Luft nicht als eine Zusammensetzung verschiedener Bestandtheile ansah. In seiner ersten Note von 1772 über die Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung schrieb er diese geradezu einer Absorption von Luft, nicht eines einzelnen Bestandtheils der Luft, zu. — In seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) leitet er seine

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung damit ein, daß er sagt, wie er auf die Vermuthung gekommen sei, die Luft des Dunstkreises oder eine in der Luft befindliche elastische Flüssigkeit könne sich mit den Metallen vereinigen; und er schließt die Mittheilung dieser Versuche mit der Bemerkung, die in der Luft verbreitete, bindbare elastische Flüssigkeit möge vielleicht zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten in veränderlicher Menge vorhanden sein. Allein nirgends findet sich damals noch eine genauere Ansicht über diesen etwaigen Bestandtheil der Luft bei ihm ausgesprochen. In derselben Schrift theilte er Versuche über die Verbrennung des Phosphors in abgeschlossener Luft mit; der Raum derselben würde dadurch höchstens um ein Fünftheil vermindert. Lavoisier untersuchte, was die Ursache davon sein möge, daß die Luft nicht ganz absorbirt wird; er glaubte zuerst, der Phosphor brenne nur so lange, als noch Wasser in der Luft aufgelöst sei; Versuche, wo er die Luft während des Verbrennens feucht erhielt, zeigten ihm das Irrige seiner Meinung. Er kam indeß auch wieder nur zu dem Schluß, die atmosphärische Luft oder eine in ihr befindliche elastische Flüssigkeit trete dem Phosphor bei dem Verbrennen zu, ohne über diese letztere zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen.

Am 1. August 1774 entdeckte Priestley das Sauerstoffgas; er kam bald darauf nach Paris und machte Lavoisier mit dieser Entdeckung bekannt. Im November desselben Jahres las Lavoisier vor der Pariser Akademie eine Abhandlung sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés, und hier äußerte er sich zuerst bestimmter über die Zusammensetzung der Luft aus zwei verschiedenen Gasen. Er sagt hier, die Luft, welche sich mit dem Zinn bei der Calcination verbinde, könne hinsichtlich ihres specifischen Gewichts von der gemeinen Luft nicht sehr verschieden sein, da bei der Verkalkung des Zinns in verschlossenen Retorten (vergleiche Seite 305 im I. Theil) die nach dem Oeffnen derselben eindringende gemeine Luft gerade so viel wiege, als das Zinn durch die Verkalkung an Gewicht zugenommen habe. Doch habe er Gründe, zu glauben, der Theil der Luft, welcher bei der Verkalkung an das Zinn trete, sei etwas specifisch schwerer, als die gemeine Luft, die bei der Verkalkung zurückbleibende Luft etwas specifisch leichter. Er sei auf die Muthmaßung gekommen, die gemeine Luft sei zusammengesetzt, und Versuche über die Verkalkung und Reduction des Quecksilbers haben ihn sehr in dieser Meinung bestärkt. Er glaube verkündigen zu können, daß nicht die ganze atmosphärische Luft zum

Athmen tauglich sei, sondern nur der Bestandtheil derselben, welcher bei der Verkalkung der Metalle an diese trete; der andere Bestandtheil sei eine mofette, welche weder das Athmen noch das Verbrennen unterhalten könne.

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Hier ist mit keinem Worte auf die Mittheilung Bezug genommen, welche ihm Priestley über die Entwicklung eines Gases bei der Reduction des Quecksilberkalkes durch bloße Hitze gemacht hatte. Dies wird noch auffallender, wenn man die Abhandlung durchgeht, welche Lavoisier um Ostern 1775 vor der Akademie sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination las. Hier ist förmlich ein Weg angegeben, auf welchem Lavoisier zu den Resultaten gelangt, die ihm Priestley mitgetheilt hatte; er reducirt Quecksilberkalk mit Kohle, und erhält fixe Luft, wie bei der Reduction anderer Metalle; er reducirt Quecksilberkalk durch bloße Hitze und findet mit Erstaunen, daß die sich entwickelnde Luft (die schon von Priestley als eigenthümlich erkannte Luft) nicht fixe Luft ist, daß sie das Athmen und das Verbrennen ausgezeichnet unterhält; und er schließt, daß sie der Bestandtheil der Atmosphäre sei, welcher das Athmen und Verbrennen unterhält und bei der Calcination der Metalle sich mit ihnen vereinigt.

Einige Jahre hindurch bezeichnete Lavoisier das Sauerstoffgas gewöhnlich als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte genannt habe, ohne diesen als Entdecker zu nennen. In den Memoiren der Pariser Akademie für 1782 findet sich aber eine Abhandlung über die Anwendung des Sauerstoffgases zur Vermehrung der Hitze, und hierin sagt Lavoisier: »Man wird sich erinnern, daß ich in der Ostersitzung 1775 dem Publikum die Entdeckung einer neuen Luftart ankündigte, die ich einige Monate vorher mit Herrn Trudaine gemacht hatte, eine Luftart, welche damals noch ganz unbekannt war und die wir durch Reduction des Mercurius praecipitatus per se erhalten hatten. Herr Priestley, der diese Luftart beinahe zu gleicher Zeit mit mir entdeckte, und ich glaube selbst noch wohl vor mir, nennt sie dephlogistisirte Luft« *).

---

*) Priestley äußert sich über Lavoisier's Ansprüche in seiner letzten Schrift: The doctrine of Phlogiston established etc. (1800), bei Gelegenheit einer andern Reclamation: Now that I am on the subject of the right of discoveries, I will, as the Spaniards say, leave no ink of this kind in my inkhorn, hoping it will be the last time that I shall have any occasion to trouble the public about it. Mr. Lavoisier says (Elements

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Von 1775 an betrachtete Lavoisier die atmosphärische Luft als aus Sauerstoffgas und Stickgas zusammengesetzt, und diese Ansicht über die Atmosphäre kann seit dieser Zeit als von den bedeutendsten Repräsentanten aller Parteien in der Chemie anerkannt betrachtet werden, so verschieden auch damals noch die Meinungen über den eigentlichen Unterschied zwischen Sauerstoffgas und Stickgas waren. Wir können somit die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der gemeinen Luft hier schließen (was die Kohlensäure in ihr angeht, werde ich bei der Geschichte dieses Körpers über den Nachweis desselben in der Luft das Genauere mittheilen). Wir wollen jetzt noch Einiges über die Darstellung, Benennung und Anwendung der Bestandtheile der Luft, über ihr quantitatives Vorkommen in der Atmosphäre und über die theoretischen Ansichten in Betreff derselben durchgehen.

Bereitung des Sauerstoffs.

Den Sauerstoff, dessen Dasein in der Atmosphäre durch Mayow gemuthmaßt, durch Priestley, Scheele und Lavoisier bewiesen wurde, und dessen isolirte Darstellung die beiden Ersteren entdeckten, nachdem ihn schon Hales 1727 aus Mennige (vergl. Seite 140), Priestley 1771 aus Salpeter (vergl. Seite 199), und Bayen 1774 aus Quecksilberoxyd (vergl. Seite 145 f.) entwickelt hatten, ohne seine Eigenthümlichkeit zu erkennen — den Sauerstoff bereitete Priestley 1774 aus Quecksilberoxyd und aus Mennige, später (wie er 1775) aus Salpeter und (wie er

---

of chemistry, English translation, p. 36): »This species of air (meaning dephlogisticated) was discovered almost at the same time by Mr. Priestley, Mr. Scheele and myself.« The case was this: Having made the discovery some time before I was in Paris in 1774, I mentioned it at the table of Mr. Lavoisier, when most of the philosophical people in the city were present; saying that it was a kind of air in which a candle burned much better than in common air, but I had not then given it any name. At this all the company, et Mr. et Madame Lavoisier as much as any, expressed great surprise; I told them I had gotten it from praecipitate per se and also from red lead. Speaking French very imperfectly and being little acquainted with the terms of chemistry, I said plomb rouge, which was not unterstood till M. Macquer said: »I must mean minium.« — Mr. Scheele's discovery was certainly independent of mine, though I believe not made quite so early.

1779 veröffentlichte) aus Braunstein. Scheele gab (1777) als Mittel, ihn zu erhalten, die Oxyde edler Metalle, Salpeter und Braunstein an; der letztere gebe sie beim Erhitzen für sich und auch mit Schwefelsäure. Lavoisier bereitete sie gleichfalls aus diesen Substanzen; aus chlorsaurem Kali erhielt es zuerst Berthollet 1785.

Daß das Sauerstoffgas das Verbrennen ausgezeichnet unterhält, ließ es zuerst von Priestley als eine eigenthümliche Luftart erkannt werden; Priestley schlug auch bereits (1775) vor, es zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen anzuwenden; Lavoisier beschrieb in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782 einen Apparat zu diesem Zweck, und in denen für 1783 eine große Menge damit angestellter Versuche.

Anwendung zur Wärmeerzeugung.

Daß nur der Sauerstoff in der Atmosphäre zur Unterhaltung des Verbrennens beiträgt, bewies besonders Lavoisier (vergl. die Geschichte der Verbrennungstheorien in diesem Theile). Daß der Sauerstoff das Athmen vollkommener unterhält, als die gemeine Luft, fand Priestley 1775, welcher schon vorher das von Black gefundene Resultat, daß sich bei dem Athmen fixe Luft bildet, bestätigt hatte. Priestley erklärte die Erscheinung, daß die Luft durch das Athmen unfähig gemacht wird, diesen Proceß weiter zu unterhalten, durch die Annahme, es verbinde sich hierbei, wie bei der Verbrennung, Phlogiston mit dem Sauerstoff in der Luft, welcher letztere nur eine gewisse Menge von Phlogiston aufzunehmen im Stande sei; er behauptete (1776), daß der Sauerstoff dem Blute durch seine Action in der Lunge auf dasselbe die röthere Farbe ertheile. Die Bildung der fixen Luft bei dem Athmen bewies auch Scheele 1777. Von demselben Jahre datirt Lavoisier's Abhandlung sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. Lavoisier zeigte hier, daß der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei dem Athmen in ein nahe gleiches Volum fixer Luft verwandelt werde; er glaubte, in zweierlei Weise lasse sich dies erklären, entweder nehme der Sauerstoff in der Lunge Kohlenstoff aus dem Blute auf und verwandle sich in fixe Luft (diese Umwandlung gehe in der Lunge vor sich), oder der Sauerstoff werde in der Lunge von dem Blute absorbirt, während zugleich ein entsprechendes Volum Kohlensäure aus dem Blute sich entwickle (die Bildung der Kohlensäure finde nicht ausschließlich in der Lunge Statt). Lavoisier hielt das Letztere für wahrscheinlicher, daß nämlich der Sauerstoff nicht

Ansichten über das Athmen.

Lavoisier's Ansichten über das Athmen.

sogleich aus der Lunge als Kohlensäure wieder austrete, sondern von dem Blute aufgenommen werde und seinem Kreislauf folge, und zwar, weil das Blut nach seinem Durchgange durch die Lunge eine hochrothe Farbe habe, welche eine Aufnahme von Sauerstoff nachweise; das Blut werde durch die Vereinigung mit Sauerstoff röther, sowie auch Eisen, Quecksilber und Blei mit Sauerstoff rothe Verbindungen geben. — In einer Abhandlung über die Wärme, welche Lavoisier und La Place 1783 publicirten, sprachen sie ihre Ansicht aus, daß die thierische Wärme, wenigstens größtentheils, von der Wärmeentwicklung herrühre, welche durch die Umwandlung des Sauerstoffs in fixe Luft bei dem Athmen erzeugt werde. Lavoisier vereinigte sich sodann mit Seguin zu Versuchen über die Respiration und Perspiration; in einer vor der Pariser Akademie 1790 gelesenen Abhandlung betrachtete er die Wärmeerzeugung in dem Thierkörper als nur durch eine langsame Verbrennung hervorgebracht; er entwickelte hier bereits, wie in dem Körper des Menschen in kalten Gegenden mehr Wärme erzeugt werden müsse, als in warmen, damit die Temperatur desselben immer gleich bleibe, und wie dieses dadurch bewerkstelligt werde, daß die kältere Luft dichter sei, und also mehr Sauerstoff in derselben Zeit in die Lungen aufgenommen werde. — Die Arbeiten Lavoisier's und Seguin's eröffnen die Ansichten und Discussionen über die Respiration, welche als neuere und noch gegenwärtig die Naturforscher beschäftigende außer unserem Kreise der Berichterstattung liegen.

Entwicklung des Sauerstoffs durch Pflanzen.

Priestley fand 1771, daß fixe Luft durch in ihr befindliche grüne Pflanzen die Fähigkeit erhält, die Verbrennung und das Athmen zu unterhalten, daß diese Veränderung jedoch nur bei dem Tageslichte vor sich geht. Die Entwicklung von Sauerstoffgas aus grünenden Pflanzen untersuchten zunächst hauptsächlich Ingenhouß (1779) und Senebier (1782).

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

In welchen Mengenverhältnissen die beiden Bestandtheile der Luft in ihr enthalten sind, wurde sogleich nach der Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre mit Eifer untersucht. Schon vor der Entdeckung des Sauerstoffgases, 1772, fand Priestley, daß das Salpetergas sich um so stärker mit Luft verdichtet, je weniger die letztere bereits durch Athmen und Verbrennen verdorben ist, und er schlug das erstere Gas bereits damals vor, um die Güte der atmosphärischen Luft zu prüfen. Er versicherte, mittelst

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

desselben einen Unterschied in der Reinheit der Luft in seinem Laboratorium, wo mehrere Menschen geathmet hatten, und der Luft außerhalb desselben nachgewiesen zu haben. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmten die Menge desselben in der Atmosphäre zuerst hauptsächlich Fontana*) (Descrizioni ed usi di alcuni stromenti per misurare la salubrita dell' aria, 1774) und Landriani (Ricerche fisiche intorno alla salubrita dell' aria, 1775). Beide bedienten sich des Salpetergases als Prüfungsmittels; Instrumente zu diesem Zwecke erhielten von Landriani die Bezeichnung Eudiometer, das mit Salpetergas wurde als das Fontana'sche unterschieden. Nach den Resultaten, welche man zu jener Zeit erhielt, setzte man die in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge zu 25 bis 18 Volumprocenten fest. Landriani versicherte, das Eudiometer gebe ihm immer den Sauerstoffgehalt so an, wie es die tägliche Erfahrung erwarten lasse, bei gesundem Wetter sei mehr, bei ungesundem weniger Sauerstoffgas in ihr enthalten; und an verschiedenen Orten fand man die Güte der Luft so verschieden, daß Magelhaens 1777 äußerte, es sei jetzt ein wesentliches Erforderniß, die Luft an einem Orte auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, ehe man eine Niederlassung oder auch nur die Erbauung eines Landhauses ausführe.

Scheele wandte andere Mittel an, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre zu bestimmen. Er entfernte ihn (Abhandlung über Luft und Feuer, 1777) mittelst einer Auflösung von Schwefelleber, mittelst langsam oder schnell verbrennenden Phosphors, mittelst Eisenoxyduls, welches aus Eisenvitriol frisch gefällt und in Wasser suspendirt war; er fand so die Luftverminderung (den Sauerstoffgehalt) zu 25 bis 33 Volumprocenten. — Während des Jahres 1778 stellte er fortwährend Versuche über den Sauerstoffgehalt der Luft an, und wandte jetzt als eudiometrisches Mittel eine

*) Felix Fontana, geboren 1730 zu Pomarolo bei Roveredo in Tyrol, studirte auf den Schulen zu Roveredo und Verona, und dann auf den Universitäten zu Padua und Bologna. Er wurde Professor der Physik an der Universität zu Pisa, und später als Professor der Mathematik und Director des Naturalienkabinets nach Florenz berufen. Er starb 1805. Von ihm erschienen noch: Opuscoli scientifici (1783); Recherches physiques sur la nature de l'air nitreux et de l'air dephlogistiqué (1776); Traité sur le venin de la vipère, sur les poisons américains, sur le laurier cerise et sur quelques autres poisons végétaux (1781); und einzelne Abhandlungen in den Memorie di matematica e fisica della (zu Verona gegründeten) Societa italiana, den Abhandlungen der Turiner Akademie, den Philosophical transactions, den Annales de Chimie, dem Journal de Physique u. a.

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Mischung aus Eisenfeile, Schwefel und Luft an; als Resultat glaubte er erhalten zu haben, daß die Luft 9/33 oder etwa 27 Volumprocente Sauerstoff enthalte.

Lavoisier äußert in seiner Abhandlung über den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure (1776), daß die Luft 1/4 ihres Volums (25 Procente) Sauerstoff enthalte. In seinen Versuchen über die Bildung der Phosphorsäure (1777) ergab sich ihm zwar bei der Verbrennung des Phosphors in gemeiner Luft immer nur eine Verminderung um 1/5 ihres Volums, allein er beharrte doch bei seiner frühern Annahme. In seiner Abhandlung über das Athmen (gleichfalls 1777) giebt er den Sauerstoffgehalt zu 1/5, in der über die Verbrennung von Kerzen in der Luft (in demselben Jahre) wieder zu 1/4 an. In Versuchen, welche er mittelst des Salpetergaseudiometers anstellte, erhielt er übereinstimmend 25 Volumprocente Sauerstoffgas aus der Luft. In einer Abhandlung, welche die Mémoires de l'Academie royale de médecine pour les années 1782 et 1783 (1787 publicirt) enthalten, und die über die Veränderungen der Luft unter dem Einflusse vieler Menschen handelt, giebt Lavoisier das normale Verhältniß zu 27 bis 28 Volume Sauerstoff auf 73 bis 72 Volume Stickgas an. In der obern Luft aus einem Krankenzimmer in einem großen Hospital fand er 18½ Volumprocente, in der aus einem Theater bei gefülltem Hause 21 Volumprocente Sauerstoffgas.

So blieb noch immer eine große Unsicherheit hinsichtlich des normalen Sauerstoffgehalts der Luft, und sehr verschieden ausfallende Angaben konnten nicht als falsche zurückgewiesen werden. So erklärte man sich die gesundere Lage der Seestädte nach Versuchen von Ingenhouß, welche für die Seeluft einen beträchtlich höhern Gehalt an Sauerstoff ergaben, als für die des Binnenlandes, und das Ungesunde der Krankenzimmer nach Versuchen von Sigaud de la Fond, welcher stets in dieser weniger Sauerstoff, als in der gemeinen Luft fand; so wunderte man sich sehr, daß das gelbe Fieber auf Martinique zu einer Zeit herrschen konnte, wo doch nach eines Engländers Davidson Versuchen die Luft dort 67 Volumprocente Lebensluft enthielt. Solche Resultate ergab das damals vorzugsweise angewandte Salpetergaseudiometer; die Fehlerquellen desselben untersuchte gründlich zuerst Cavendish (1783), und stellte fest, daß die bisher gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Luft nur in Versuchsfehlern ihren Grund hatten, und daß das Verhältniß der Bestand-

theile der Atmosphäre constant ist. Er schloß aus seinen Beobachtungen, die Luft enthalte 20,84 Volumprocente Sauerstoffgas. Daß das Zusammensetzungsverhältniß der Luft constant sei, wurde bald bestätigt, wenn auch einzelne Chemiker den Sauerstoffgehalt etwas abweichend von Cavendish's Resultate fanden.

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Durch Cavendish's Versuche war man auf die Unsicherheit des Salpetergaseudiometers aufmerksam geworden, und obgleich dieser Gelehrte selbst sich noch desselben bediente, fanden doch jetzt Vorschläge zur Benutzung anderer Hülfsmittel mehr Aufmerksamkeit. Die schon von Scheele angewandten Substanzen zur Sauerstoffabsorption wurden versucht; so schlugen Guyton de Morveau (1788) Schwefelleberlösung, Achard (1784), Seguin (1791), Reboul (1792) u. A. rasch verbrennenden, Berthollet (1795) und Gren (1798) langsam verbrennenden Phosphor als eudiometrische Mittel vor; Volta *) benutzte schon 1778 das Wasserstoffgas als solches. Wir übergehen hier die anderen zahlreichen Vorschläge, welche damals noch gemacht wurden, und namentlich die im jetzigen Jahrhundert veröffentlichten; unter den ersteren sind manche, welche erst viel später wieder als neue vorgebracht wurden; so gab schon 1784 ein Spanier Luzuriaga an, sie durch Schütteln mit Bleikörnern vollständig zu zerlegen.

---

*) Alexander Volta, geboren zu Como 1745, wandte sich früh den Naturwissenschaften und namentlich der Untersuchung der Elektricität zu. Seine Entdeckungen des Elektrophors (1775), des Condensators (1782), der nach ihm benannten Säule (1800) u. A. machen seinen Namen unsterblich. — Seit 1774 war Volta Professor der Physik zu Pavia; 1801 von Napoleon nach Paris berufen, wurde er von diesem zum Grafen ernannt und in jeder Weise ausgezeichnet. Nach dreißigjährigem Wirken an der Universität zu Pavia gab er seine Lehrstelle auf; zum Senator des damals bestehenden Königreichs Italien ernannt, beschäftigte er sich jetzt weniger mit naturhistorischen Untersuchungen. 1815 wurde ihm das Amt eines Directors der philosophischen Studien zu Pavia übertragen. Seine letzten Jahre verlebte er zu Como, wo er 1826 starb. Seine Schriften, soweit sie für die Chemie specielles Interesse haben, sind: Proposizioni ed esperienze di äerologia (1776), und Lettera sull' aria inflammabile nativa delle paludi (zuerst 1776 erschienen); chemische Abhandlungen von ihm finden sich noch in Brugnatelli's Annali di Chimica. Eine Collezione delle opere del conte Alessandro Volta erschien 1816 in fünf Bänden, durch Vincenzo Antinori besorgt.

Benennungen des Sauerstoffs.

Was die Benennungen des Sauerstoffgases betrifft, so bezeichnete es Priestley (1775) als dephlogistisirte Luft, welchen Namen die meisten Anhänger der Phlogistontheorie, namentlich Macquer, beibehielten. Scheele nannte es in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) Feuerluft. Condorcet, welcher die geschichtliche Einleitung zu den Memoiren der Pariser Akademie damals schrieb, führte 1775 den Namen air vital, Lebensluft, dafür ein. Andere bezeichneten das Sauerstoffgas als principium sorbile, das absorbirbare Princip der Luft, im Gegensatz zu dem Stickstoff; so namentlich der Britte Lubbock (1784). Lavoisier bezeichnete es anfangs als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte nenne, oder durch Umschreibungen, so 1775 als le principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination; 1777 brauchte er dafür den Namen air eminemment respirable. In einer Abhandlung über die Säuren, 1778, sagte er, er wolle den gemeinsamen Bestandtheil derselben, die sogenannte dephlogistisirte Luft, principe acidifiant, oder, wenn man einen griechischen Ausdruck vorziehen sollte, principe oxygine nennen; doch brauchte er 1780 wieder die Bezeichnung air vital dafür. In einer Abhandlung über die Kohlensäure, welche sich in den Memoiren der Pariser Akademie für 1781 findet, kündigte er wiederum an, er werde die Substanz, welche mit den Metallen Kalke und mit mehreren brennbaren Körpern Säuren bilde, künftig Oxygène nennen, und seit dieser Zeit ist dieser Ausdruck in dem antiphlogistischen Systeme in Gebrauch.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Die theoretischen Ansichten über den Sauerstoff waren in der ersten Zeit nach seiner Entdeckung sehr verworren. Priestley glaubte, das Sauerstoffgas enthalte weniger Phlogiston, als die atmosphärische Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiston auf und werde dadurch bald zu Stickgas, bald zu Kohlensäure, welche beiden letzteren Substanzen viele der damaligen Chemiker für Verbindungen aus Sauerstoff und Phlogiston hielten. Allein er hatte noch eigene Gedanken über die eigentliche Zusammensetzung des Sauerstoffgases; zuerst meinte er, es sei ein Product der Vereinigung von einem erdartigen Körper mit Salpetersäure und wenig Phlogiston; dann, es bestehe aus Salpetersäure, die durch Wärmestoff oder sonst etwas umgeändert sei; nachher, es enthalte wenig Phlogiston, eine, vielleicht eisenartige, Erde und ein Element, welches sowohl in der Salpeter- als in der Schwefelsäure enthalten sei; und zuletzt ver-

warf er alle diese Meinungen. — Scheele betrachtete das Sauerstoffgas zuerst (1777) als einen Bestandtheil der Wärme (vergl. Seite 201 f.), zugleich aber auch als zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; bei der Verbrennung vereinige sich alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später (1785), nachdem Lavoisier's Fundamentalversuche einer neuen Theorie der Verbrennung ihm bekannt geworden waren, modificirte Scheele seine Ansicht dahin, daß er jetzt in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm; dieses trete bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper (vergleiche Seite 261 f. im I. Theile). — Bergman meinte zuerst, der Sauerstoff bestehe aus fixer Luft und einem unbekannten Element, welches große Neigung zur Verbindung mit Phlogiston habe; bei der Verbrennung trete das Phlogiston aus dem verbrennlichen Körper an dieses Element, und die fixe Luft (Kohlensäure), deren Auftreten bei so vielen Verbrennungen beobachtet werde, bleibe übrig. Später entwickelte er eine seltsame Ansicht, worin er Scheele's Theorie mit eigenen Ideen vereinigte; Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas sollten nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen sein; Salpetersäure könne sich mit wenig Phlogiston vereinigen, so daß die Verbindung wegen eines Wassergehalts nur schwache Stabilität habe, und das sei das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung entstehe die fixe Luft; aus dieser entstehe durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas; bei Zutreten von noch mehr entstehe das Sauerstoffgas, welches in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bilde. — Nach Einigen sollte der Sauerstoff Wasser sein, das mit Feuermaterie verbunden sei, nach Anderen Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Es lassen sich unmöglich hier alle Ideen zusammenstellen, welche man damals über das Sauerstoffgas hegte, und welche mit Hartnäckigkeit gegen Lavoisier's von Anfang an aufgestellte Ansicht vertheidigt wurden, das Sauerstoffgas sei ein besonderer, für einfach zu haltender Körper, welcher durch Wärme in Gaszustand versetzt sei. (Wie man den Sauerstoff als einen Bestandtheil besonderer Körperklassen erkannte, ist bereits oben bei der Geschichte der Säuren (Seite 17), Alkalien und Erden (Seite 60) und Oxyde (Seite 146 dieses Theiles) angegeben worden.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs.

Eine ähnliche Confusion, wie in den theoretischen Ansichten über den Sauerstoff, herrschte bei den Phlogistikern darüber, als was das Stickgas zu betrachten sei. Wir sahen oben, daß dieser Stoff — welchen schon Mayow (Seite 194) 1669 aus der atmosphärischen Luft durch Absorption der in ihr durch Verbrennung erzeugten Kohlensäure, und Hawksbee (S. 196) 1710 aus der Luft durch die Einwirkung glühender Metalle dargestellt hatten — von Rutherford (Seite 200) 1772 als eine eigenthümliche Luftart erkannt wurde. Priestley und genauer Scheele und Lavoisier untersuchten sie zunächst; sie fanden sie leichter als gemeine Luft und ermittelten ihr Verhalten zu anderen Körpern. Sie bereiteten das Stickgas aus atmosphärischer Luft durch Absorbirenlassen des Sauerstoffs. Fourcroy entdeckte es (1788) in den Schwimmblasen von Fischen und zeigte, daß es ein Bestandtheil aller thierischen Stoffe sei, was namentlich Berthollet (1791) bestätigte, welcher auch zur Gewinnung desselben das Erhitzen von thierischen Theilen mit Salpetersäure vorschlug.

Benennungen des Stickstoffs.

Die Gasart nun, welche mit Sauerstoff die atmosphärische Luft constituirt, nannte Priestley (1775) phlogistisirte Luft, Scheele (1777) verdorbene Luft. Oft wurde sie auch, wie die Kohlensäure, mit welcher sie die erstickende Eigenschaft theilt, mephitische Luft genannt. Nach der Entdeckung, daß sie in die Zusammensetzung der Salpetersäure eingeht, schlug Chaptal dafür den Namen Nitrogène vor; nachdem man sie in dem Ammoniak als Bestandtheil kennen gelernt hatte, wollte sie Fourcroy Alcaligène genannt wissen. Lavoisier bezeichnete sie anfangs als mofette atmospherique, seit der Einführung der neuern Nomenclatur aber (1787) als Azote.

Diese letzte Benennung (aus dem α privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet) wählte Lavoisier, um an die erstickende Eigenschaft des fraglichen Gases zu erinnern. Das Wort Azot ist indeß in der Chemie schon viel länger gebraucht, aber in einem andern Sinne. Unter Azot, Azoth oder auch Azoc (denn so verschieden wird das Wort geschrieben) verstanden die Alchemisten die hypothetische Substanz, welche sonst Mercur der Weisen heißt (vergl. Seite 224 f. im II. Theil); seltener den Körper, welchen man aus dem Mercur der Weisen darstellen wollte, den Stein der Weisen selbst. Das Wort Azoth findet sich in den alchemistischen Schriften seit dem 13. Jahrhundert; es ist ungewiß, woher es stammt.

Nach Einigen soll es ein chaldäisches, oder hebräisches, oder arabisches Wort sein, welches ganz dasselbe bedeute, wie Quecksilber, und Libavius führte zur Unterstützung dieser Meinung an, daß die Spanier zu seiner Zeit das Quecksilber manchmal Azogue, offenbar aus Azoc entstanden, genannt hätten, welches Wort von den Arabern ihnen zugekommen sei. Andere leiten es so ab, daß der Mercur der Weisen, als der Erzeuger des Steins der Weisen und somit als Inbegriff alles Heils (vergl. die Geschichte der Alchemie im II. Theil, Seite 182), durch den Anfangsbuchstaben fast aller Alphabete (A) und die letzten Buchstaben des lateinischen, griechischen und hebräischen Alphabets (Z, O, TH) bezeichnet worden sei, um ausdrücklich anzudeuten, daß er alles Andere in sich enthalte. Wieder Andere meinen, das Wort komme aus dem Griechischen, und der Mercur der Weisen sei nach seiner wirklichen Darstellung das *μυστήριον ἄζωτον* (secretum denudatum, enthülltes Geheimniß) genannt worden, abgekürzt Azot. — Das Wort wird übrigens in einigen alchemistischen Schriften sehr willkürlich gebraucht; so bedeutet es bei Paracelsus manchmal ein Hülfsmittel gegen Zauberei, welches so kräftig sei, daß man selbst den Teufel damit verjagen könne, und in einer andern Schrift, welche Paracelsus Azoth betitelt hat, soll ihm (nach Aussage der nächsten Nachfolger des Verfassers) der Collectivbegriff der Entstehung, des Falles und der Wiederauferstehung des Menschengeschlechts untergelegt sein. Der Gebrauch des Wortes als eines mit »Mercur der Weisen« gleichbedeutenden war indeß der bei weitem häufigere.

Benennungen des Stickstoffs.

Wir wollen schon an diesem Orte die verschiedenen Ansichten über die Constitution des Stickstoffs einschalten, obgleich diese wesentlich durch die erst nachher zu besprechende Entdeckung des Stickstoffgehalts in der Salpetersäure (1784) und im Ammoniak (1785) bedingt wurden.

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

Die früheste Ansicht über die Natur des Stickgases war die, daß es aus atmosphärischer Luft oder aus Sauerstoffluft bestehe, welche mit Phlogiston überladen sei (die atmosphärische Luft selbst hielt man für theilweise phlogistisirtes Sauerstoffgas). Diese Ansicht, welche sich der seither herrschenden anschloß, daß die Luft durch Aufnahme von Phlogiston aus athmenden Thieren oder brennenden Substanzen zur weitern Unterhaltung dieser Processe unfähig gemacht werde — sprach Priestley 1774 aus, und die meisten Anhänger der Phlogistontheorie folgten ihm. Die Ver=

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

wirrung, welche über Kohlensäure und Stickgas herrschte (beide bezeichnete man, wie schon bemerkt, als mephitische Luft), trug wesentlich dazu bei, daß diese falsche Annahme sich länger erhielt, als es sonst wohl der Fall gewesen wäre. Gren suchte 1786 zu zeigen, daß ein gewisses Volum Luft bei der Aufnahme von Phlogiston (indem man z. B. Phosphor in ihm verbrenne) nothwendig kleiner werden müsse, da eine Gewichtsverminderung durch Aufnahme des negativ schweren Phlogistons (vergl. Seite 150) mit einer Volumsverminderung verbunden sein müsse. Meist nahm man an, es bilde sich Kohlensäure, wenn mehr Phlogiston, Stickgas, wenn weniger davon sich mit reiner Luft vereinige; so meinte z. B. Watt zu jener Zeit, und damit stimmte Volta's Ansicht überein, wonach der Stickstoff aus der Uebersättigung der Kohlensäure mit Phlogiston hervorgehen sollte. Cavendish, welcher 1784 fand, daß sich aus der Vereinigung des Stickgases mit dem Sauerstoff Salpetersäure bildet, war der Meinung, nach der phlogistischen Theorie lasse sich die Erscheinung so erklären, daß man den Stickstoff als phlogistisirte Salpetersäure betrachte; wie die Schwefelsäure durch Aufnahme von Phlogiston in schweflige Säure und Schwefel übergehe, welcher letztere sein Phlogiston an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgebe, so bilde die Salpetersäure entsprechend durch Verbindung mit Phlogiston salpetrige Säure und Salpetergas und Stickstoff. Auch Bergman und Scheele waren der Ansicht, der Stickstoff sei Salpetersäure, welche durch Aufnahme von Phlogiston luftförmig gemacht worden sei.

Die Ansichten der Antiphlogistiker in Betreff dieses Gegenstandes waren von Anfang an viel klarer. Zwar äußerte Lavoisier 1774 bei Gelegenheit, daß er die Zusammensetzung der gemeinen Luft aus zwei verschiedenen Gasarten besprach, er vermuthe, daß der Bestandtheil der Luft, welcher das Athmen nicht unterhalten könne, selbst sehr zusammengesetzt sei, allein er behandelte ihn doch in seinen folgenden Arbeiten stets als einen einfachen Körper, und in der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde er den Elementen zugerechnet.

Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas.

Zweifel an der chemischen Einfachheit des Stickstoffs veranlaßten indeß damals bei mehreren Chemikern die Beobachtungen, welche man über eine anscheinende Verwandlung des Wassers in Stickgas gemacht hatte. Priestley hatte 1774 gefunden, daß, wenn man Wasserdämpfe durch eine glühende irdene Röhre leitet, (unreines) Stickgas zum Vorschein kommt. Diese

Versuche wurden vielfach wiederholt; Westrumb folgerte 1785 daraus, das Wasser gehe durch Vereinigung mit Feuermaterie in Stickgas über; ebenso Achard zu derselben Zeit. Auch Trommsdorff 1792, Wiegleb 1796, Wurzer 1798 und Andere glaubten an diese Verwandlung des Wassers in Stickgas, und wollten diese auch beobachtet haben, wenn sie Wasserdämpfe durch glühende Glas= oder Metallröhren streichen ließen, obgleich von Hauch schon 1793 und abermals 1799 zeigte, daß dieser Erfolg nur bei der Anwendung von porösen Röhren, nicht bei der von metallenen oder gläsernen, wenn man auch poröse Thonröhren in diese hineinlegt, stattfindet. Deimann, Paets van Troostwyk und Lauwerenburgh erklärten bereits 1798 die Erscheinung als darauf beruhend, daß Luft in die poröse Röhre von außen eindringe und zwar mehr Stickgas, als die atmosphärische Luft enthalte, weil ihr Sauerstoffgehalt vorher durch die glühenden Kohlen, womit man die poröse Röhre umgebe, vermindert werde. Girtanner suchte hingegen 1800 zu zeigen, die Bildung von Stickgas beruhe darauf, daß die erdige Substanz der Röhre dem Wasser Sauerstoff entziehe; Stickstoff sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, enthalte aber von dem letztern weniger, als Wasser. Dieser Meinung stimmten nur wenige Chemiker bei, von bemerkenswerthen Autoritäten nur der Mathematiker J. T. Mayer, welcher sich schon früher in gleichem Sinne geäußert hatte und 1800 berechnen wollte, daß 100 Stickstoff aus 79 Sauerstoff und 21 Wasserstoff bestehen. Die holländischen Chemiker zeigten hierauf nochmals 1800 die Ursache der anscheinenden Stickstoffbildung und die Unrichtigkeit der Girtanner'schen Ansicht, und ihr Ausspruch wurde durch den Berthollet's und die Zustimmung fast aller Chemiker bestätigt.

Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas.

So endigte dieser Streit, in welchem noch die Namen vieler Chemiker figurirten, deren Aufzählung hier zu weitläufig sein würde. Der Stickstoff wurde jetzt fast allgemein für eine chemisch einfache Substanz gehalten, bis H. Davy (1808) bei Versuchen über die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak zu der Vermuthung kam, der Stickstoff enthalte Sauerstoff. Wenn Davy aber auch diese Vermuthung zu einer Zeit mit ziemlicher Zuversicht aussprach, so bekannte er doch auch bald, daß sie starke Zweifel zulasse, und Versuche, welche er 1809 über die Zerlegung des Stickgases anstellte, gaben kein für diese Vermuthung günstiges Resultat. Doch schien diese mehreren Chemikern ziemlich begründet, namentlich da jetzt in

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

den fixen Alkalien ein Sauerstoffgehalt nachgewiesen war, den man nun auch in dem Ammoniak der Analogie wegen voraussetzte, und da dieses sich nur in Stickstoff und Wasserstoff zerlegen läßt, so suchte man den Sauerstoffgehalt in dem erstern dieser Bestandtheile, oder in beiden. Auch die Bildung des Ammoniumamalgams (vergl. daselbst) betrachtete man als unzweifelhaft auf einer Reduction des Ammoniaks beruhend, und als einen Beweis für den Sauerstoffgehalt desselben. Berzelius namentlich, auf diese und hauptsächlich noch auf stöchiometrische Betrachtungen gestützt, stellte 1810 die Hypothese auf, Wasserstoff und Stickstoff seien Oxydationsstufen eines und desselben metallischen Körpers, des Ammoniums; diese Vermuthung vertauschte er bald mit einer andern, wornach der Stickstoff das erste Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, sein sollte. Ich werde auf diese Ansichten, welche Berzelius selbst um 1820 gegen die jetzt noch herrschende, wonach der Stickstoff ein chemisch einfacher Körper ist, aufgegeben hat, weiter unten bei der Geschichte des Ammoniaks noch einmal zurückkommen.

Wenden wir uns jetzt dazu, wie man den Stickstoff als einen Bestandtheil der Ammoniak- und der Salpetersäureverbindungen erkennen lernte und wie diese Verbindungen selbst bekannt wurden.

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Erkenntniß der salpetersauren Verbindungen.

Die Erkenntniß der Salpetersäure und der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs überhaupt geht von der des Salpeters aus; das Bekanntwerden des Salpeters müssen wir hier zuerst historisch untersuchen.

Salpeter.

Bekanntwerden desselben.

Es ist kaum ein Zweifel darüber, daß die alten Griechen und Römer den Salpeter nicht gekannt haben; in den Schriften, wo alle irgend beachteten salzartigen Stoffe beschrieben werden, wird keines Salzes gedacht, welches man mit einiger Wahrscheinlichkeit der Beschreibung nach für Salpeter halten, keiner Eigenschaft eines Salzes, welche man vorzugsweise auf Salpeter beziehen könnte. Man mag den salpetrigen Mauerbeschlag bemerkt haben, aber gewiß hat man nicht ein eigenthümliches Salz in ihm wahrgenommen, denn die Eigenschaft desselben, welche am ersten hätte bemerkt werden müssen, mit glühenden Kohlen zu verpuffen, wäre sicher nicht ohne Erwähnung geblieben. Keinenfalls war das Nitrum der Römer unser Salpeter, sondern kohlensaures fixes Alkali, größtentheils Soda (vgl. die Geschichte dieses Stoffs), und aus dem, was über einige Arten des Nitrum angeführt wird, kann man nicht schließen, daß Salpeter unter dieser Bezeichnung mitbegriffen sei. Das Brennen des Nitrum, für sich und mit leicht entzündlichen Substanzen, wird bei den Alten so oft beschrieben, daß sie gewiß der Feuererscheinung erwähnt hätten, welche stattgefunden haben müßte, wenn in einer Art von Nitrum Salpeter enthalten gewesen wäre.

Später indeß, als man den Salpeter kennen lernte und ihn in der damaligen Gelehrtensprache lateinisch benennen mußte, legte man ihm den Namen Nitrum bei, weil die Alten von verschiedenen Arten des Nitrum so viel berichtet haben, daß man auch den Salpeter als eine Abart desselben ansehen zu können glaubte. Bevor wir die Benennung des Salpeters wei-

Bekanntwerden des Salpeters.

ter betrachten, müssen wir indeß sehen, wie er zuerst den Chemikern bekannt wurde.

Es mag sein, daß die Chinesen dieses Salz schon lange kannten; unter den Völkern, welche auf die europäische Cultur Einfluß hatten, sind die Araber wahrscheinlich die ersten, in deren Schriften von Salpeter auf eine unzweideutige Art die Rede ist. Bei Geber kommt der Salpeter häufiger vor, in den lateinischen Uebersetzungen unter dem Namen sal petrae; daß es das jetzt noch so benannte Salz ist, beweist die dort gelehrte Anwendung zur Verfertigung von Scheidewasser und Königswasser.

Hiernach fiele die erste sicherere Erwähnung des Salpeters ungefähr in das 8. Jahrhundert; in dieselbe Zeit wird, aber mit unsicheren Gründen, ein gewisser Marcus Graecus gesetzt, über welchen nichts Näheres bekannt ist. Von diesem existirt, in lateinischer Sprache, ein Liber ignium ad comburendos hostes *), in welchem der Salpeter mehrmals unter dem Namen sal petrosum als Bestandtheil von Schießpulver und ähnlichen zerstörenden Compositionen vorkommt. Der Salpeter scheint zur Zeit der Abfassung dieser Schrift noch wenig bekannt gewesen zu sein, denn der Verfasser erinnert: Nota, quod sal petrosum est minera terrae, et reperitur in scrophulis contra lapides (in scopulis et lapidibus nach einer andern Handschrift). Haec terra dissolvatur in aqua bulliente, postea depurata et destillata per filtrum permittatur per diem et noctem integram decoqui; et invenies in fundo laminas salis congelatas crystallinas.

Benennungen.

Dies sind die ersten Nachrichten, welche eine Kenntniß des Salpeters mit Sicherheit nachweisen. Was die Benennung betrifft, so finden wir bei

*) Schon der Beiname Graecus des Verfassers läßt ein griechisches Original dieser Schrift voraussetzen. In der That wird dieselbe von Engländern, welche sich auf eine Handschrift in der Mead'schen Bibliothek beziehen, unter dem Titel περὶ τῶν πυρῶν citirt, aber auch diese Handschrift scheint nur den Titel griechisch zu enthalten, da einzelne Stellen daraus nur in lateinischer Sprache mitgetheilt worden sind. Diese stimmen mit dem Text anderer lateinischer Handschriften so vollkommen überein, daß die auf verschiedenen Bibliotheken (der angeführten englischen, der königlichen Bibliothek zu Paris und der zu München?) befindlichen sämmtlich als Copien einer und derselben lateinischen Uebersetzung, nicht als verschiedene Uebersetzungen Eines Originals, zu betrachten sind. Bis zu 1804 waren von jener Schrift nur wenige Bruchstücke bekannt; in diesem Jahre publicirte sie Laporte-Dutheil, nach zwei verschiedenen Handschriften zu Paris, zuerst vollständig.

Marcus Graecus schon die sal petrosum; einmal wird auch petra salis genannt, in einem Zusammenhange jedoch, der es unentschieden läßt, ob hier Salpeter gemeint ist. Woher der Ausdruck sal petrosum oder sal petrae kommt, vermag ich nicht anzugeben; ob er eigentlich die Bedeutung Steinsalz oder steiniges Salz hat, vielleicht wegen des Anscheins von Härte, welchen ihm seine Leichtzerbrechlichkeit giebt? ob man, wie es für manche andere Salze geschah, den Namen zuerst von einer Stadt, wo der Salpeter vorkam oder in Handel gebracht wurde (Petra in Arabien und in Sicilien) entlehnte, welcher dann verändert wurde? Unter demselben Namen sal petrae oder petrosum wird der Salpeter bei Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erwähnt, gleichzeitig unter dem Namen sal nitri bei Raymund Lull. Als sal nitrum oder sal nitri unterschied man den Salpeter noch lange Zeit von dem eigentlichen nitrum, weil unter diesem von den arabischen Schriftstellern noch manchmal das nitrum der Alten, kohlensaures fixes Alkali, verstanden wurde. Biringuccio *) erinnert noch in der Mitte des 16. Jahrhunderts ausdrücklich, daß man den Salpeter zum Unterschied von nitrum als sal nitri benannt habe, und Agricola unterscheidet zu derselben Zeit in gleicher Weise nitrum und halinitrum (Salpeter). Erst als mehr Verbindung zwischen dem Orient und Europa eintrat, und man das mineralische Laugensalz unter dem Namen Natron von dort erhielt, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts, nannte man den Salpeter kurzweg nitrum.

Benennungen des Salpeters.

Wie man das Vorkommen des Salpeters kennen lernte, weiß ich nicht anzugeben; ist in der eben angeführten Stelle von Marcus Graecus »reperitur in scrophulis contra lapides« die richtige Lesart, so hatte man damals schon sein Vorkommen im Mauerbeschlag erkannt. Daß mehrere Pflanzen Salpeter enthalten, erwähnt bereits Louis Lemery 1717.

Vorkommen und Darstellung.

Ueber die ersten Versuchsweisen, den Salpeter in reinerer Gestalt zu gewinnen, ist, außer dem oben aus Marcus Graecus Angeführten, nichts Näheres bekannt. Noch Basilius Valentinus, der

*) Vannuccio Biringuccio, ein Edelmann aus Siena, war einer der vorzüglichsten Metallurgen in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Ueber seine persönlichen Verhältnisse ist nichts Näheres bekannt; seine Pirotechnia erschien zuerst 1540.

Darstellung des Salpeters.

doch alle ihm bekannten technologischen Arbeiten, welche chemisch interessante Körper betreffen, gelegentlich anführt, erwähnt nicht der Salpetersiedereien. Es scheint dieses Salz lange in Europa nur zu medicinischen und zu chemischen Zwecken gebraucht und über Italien eingeführt worden zu sein, bis die verbreitetere Anwendung des Schießpulvers veranlaßte, es selbst zu bereiten. Die erste ausführlichere Beschreibung des Salpetersiedens finde ich in Agricola's Schrift de re metallica (1546). Der Salpeter, sagt dieser, werde aus einer trocknen und etwas fetten (subpingui) Erde bereitet; diese werde schichtenweise zusammengebracht mit einer Mischung aus gebranntem, ungelöschtem Kalk und Asche. Es werde mit Wasser ausgelaugt, dieses auf die Hälfte abgedampft und dann abkühlen gelassen, wobei sich die erdigen Unreinigkeiten absetzen, wieder abgedampft, mit Zusatz von Lauge, und dann krystallisiren gelassen. Gereinigt werde er durch Umkrystallisiren. Die ausgelaugte Salpetererde solle man mit Zweigen mischen und mit der Mutterlauge von Salpeter begießen, so sei sie nach fünf bis sechs Jahren wieder zum Auslaugen gut. Auf die späteren Verbesserungen des Processes ist hier nicht einzugehen; bemerken will ich nur noch, daß die Erklärung, weßhalb Salpeter aus einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit rein herauskrystallisirt und so von dem letztern Salz getrennt werden kann, zuerst von dem französischen Arzt Franz Petit 1729 gegeben wurde, welcher die Ursache darin fand, daß Kochsalz in heißem und kaltem Wasser gleich löslich sei, Salpeter aber nicht.

Eigenschaften.

Unter den Eigenschaften des Salpeters mußte wohl seine Eigenthümlichkeit, mit brennenden Körpern zu verpuffen, am frühesten Aufmerksamkeit auf sich ziehen, und denen, welche (wie Marcus Graecus z. B.) ihn zu leicht verbrennenden Compositionen anwandten, sicher bekannt sein. Doch erwähnt meines Wissens keiner der arabischen Chemiker dieser Eigenschaft. Erst in dem 13. Jahrhundert hebt Roger Baco in seiner Schrift breve breviarium de dono Dei es ausdrücklich hervor: Talis naturae est (sal nitrum), quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensum cum impetu evolat. Allen Späteren ist dies wohlbekannt.

Daß der Salpeter bei seiner Auflösung in Wasser dieses stark abkühlt, wußte man schon im 16. Jahrhundert. Ein Spanier, Blasius Villafranca, welcher als Arzt zu Rom lebte, rühmte sich in einer Schrift: Methodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac potus quodvis aliud genus, 1550, diesen Kunstgriff zuerst bekannt zu machen. Von dieser Zeit an wurde der Salpeter zu diesem Zwecke viel gebraucht.

Eigenschaften des Salpeters.

Die leichte Schmelzbarkeit des Salpeters gab schon im 16. Jahrhundert Anlaß, ihn vor dem Arzneigebrauche zu schmelzen, wodurch man seine Wirksamkeit zu steigern glaubte. Die Operation beschreibt Libavius in seiner Alchymia (1595): 'Sal petrae in vase terreo non pingui super prunis sinitur paullatim liquefieri; spuma tollitur ligneo cochleari, ubi totus fusus est, injicitur parum spiritus vini, ut deflagret. Von den glühenden Kohlen (prunis), welche hierbei angewandt wurden, scheint das Product den Namen Prunellensalz (Lapis vel Sal prunellae) erhalten zu haben, welchen Andere davon ableiten, daß man dem geschmolzenen Salze die Form einer kleinen Pflaume (prunelle) gegeben habe; Boerhave davon, daß es in Deutschland, weil man seine Wirksamkeit gegen die Bräune eingesehen habe, Prunellensalz (Bräunesalz?) genannt worden sei. Sonst hieß das so zubereitete Salz auch oft Crystallus mineralis. Statt des Weingeistes, welchen man zuerst zur vermeintlichen Reinigung über dem geschmolzenen Salpeter abbrennen ließ, nahm man bald Schwefel, wogegen sich schon N. Lemery 1675 tadelnd aussprach.

Zusammensetzung und Entstehung.

Gehen wir jetzt über zu den Ansichten, welche man über die Zusammensetzung und die Entstehung des Salpeters hatte.

Den ersten Ausspruch über die Constitution des Salpeters findet man in Basilius Valentinus' »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen«, wo der Salpeter also spricht: »Zwei Elemente werden in mir am meisten befunden, als Feuer und Luft; Wasser und Erden am wenigsten; drum bin ich feurig und flüchtig. Denn ein subtiler Geist steckt in mir. Mein höchster Feind ist der gemeine Schwefel, und doch mein bester Freund, denn so ich durch ihn gereiniget werde, und geläutert durch das Feuer, so stille ich alle Hitze des Leibes innen und außen, und bin die beste Arznei. Meine Kühlung ist äußerlich viel trefflicher, denn des Saturni, mein Geist aber viel hitziger, denn einig Ding. Ich kühle und verbrenne, wie man mich haben will, und darnach ich bereitet werde. Wenn Metalle sollen zerbrochen werden, muß ich sein ein accidens. Außerhalb meiner Zerstörung bin ich ein Eis, wenn ich aber anatomirt werde, bin ich ein lauter höllisch Feuer.«

Aus diesen Worten könnte man auf eine Kenntniß der entfernteren Bestandtheile des Salpeters schließen, wie sie erst lange nach Basilius' Zeit erlangt wurde. Doch steht sein Ausspruch ganz vereinzelt da, ohne Zusammenhang damit, wie man allmälig die näheren Bestandtheile des Salpeters erkennen lernte.

Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.

Den Arabern war schon die Austreibung der Salpetersäure aus dem Salpeter bekannt, und van Helmont wußte bereits, daß sich dieses Salz in starkem Feuer zu Alkali brennt (vgl. bei Kali). Geber giebt sogar in seiner Schrift de investigatione magisterii schon eine Methode an, Salpeter künstlich darzustellen: Sal nitri sic praeparatur; dissolve sagimen vitri (kohlensaures Kali oder Natron) in aqua forti, distilla per filtrum, et congela in vase vitreo, et sic optime clarificatur. Doch wird erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß Salpeter aus Salpetersäure und firem Alkali besteht. Glauber scheint zwar bereits dies eingesehen zu haben, allein Boyle äußert sich zuerst bestimmt darüber (1667); er stellte aus Salpeter das Alkali durch Glühen oder durch Verpuffen mit Kohlen dar, und das so bereitete Alkali regenerirte er zu Salpeter durch Zusatz von Salpetersäure. Dieselbe Ansicht hatte auch Mayow, welcher in seinem Tractat de sal-nitro (1669) ganz bestimmt sagt: Quod ad principia nitri constituentia spectat, videtur sal nitrum e sale acido, maxime igneo, et insuper alcali constare. Stahl sah gleichfalls den Salpeter als ein aus Säure und Alkali bestehendes Mittelsalz an, und in Frankreich äußerte sich L. Lemery 1717 in demselben Sinne. Es wurde zwar dieses noch von einigen Chemikern bestritten. So z. B. behauptete St. F. Geoffroy 1717, in dem Salpeter sei kein Alkali enthalten, sondern Säure, Wasser und eine absorbirende, dem Kalke ähnliche, Erde, und das Alkali entstehe erst bei dem Glühen und bei der Verpuffung aus der Vereinigung der sauren und der erdigen Theile. Mehrere stimmten dieser Meinung bei, aber so wie das Stahl'sche System das herrschende wurde, drang auch die richtige Ansicht über die näheren Bestandtheile des Salpeters allgemein durch.

Ueber die Entstehung des Salpeters wurden sehr verschiedene Meinungen geäußert. Am frühesten findet sich die Ansicht vertheidigt, daß er ganz, oder nach einem seiner wesentlichsten Bestandtheile, aus der Luft stamme. Das Erstere behaupteten nur Wenige (vgl. auch Sylvius de le Boë's Meinung, Seite 190), so z. B. der Engländer Clayton in den Philosophical Transactions für 1739. Daß die Luft zur Erzeugung des Salpeters beitrage, hielt Boyle für wahrscheinlich, ohne sich näher darüber auszusprechen, wie dies geschehe; ebenso unbestimmt nannte Fr. Hoffmann den Salpeter ein foetum aëris. N. Lemery glaubte (1675), der Salpeter entstehe, indem eine flüchtige Säure aus der Luft sich mit einer Art Steinsalz verbinde

(vgl. Seite 75), Mayow (1669), er entstehe, indem sich Salpetersäure, welche sich aus der Luft bilden könne, mit Alkali vereinige (vergl. Seite 191).

Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.

iesen Ansichten widersprach L. Lemery 1717; er meinte, es könne nichts salpetersäureartiges in der Luft enthalten sein, denn reines Alkali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, werde nicht zu Salpeter; auch müsse sich ein Gehalt der Luft an Salpetersäure noch in anderer Weise, namentlich bei dem Athmen, bemerkbar machen. Er hielt es für wahrscheinlicher, daß der Salpeter in einigen vegetabilischen und in den meisten animalischen Theilen schon ganz erzeugt enthalten sei, aber er werde erst frei und nachweisbar gemacht durch die Fäulniß, und nur insofern die Luft diese befördere, trage sie zu der Darstellung des Salpeters bei.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung des Salpeters stellte Stahl auf, hauptsächlich in seiner Schrift »von der Erzeugung und Nutzbarkeit des Salpeters« (1734). Stahl ging davon aus, daß es nur eine einzige Primitivsäure gebe, die Schwefelsäure, und Salpetersäure sei Schwefelsäure, welche durch eine gewisse Menge von Phlogiston verändert sei. Die Primitivsäure sei, wenn auch oft sehr versteckt, in den meisten organischen Substanzen enthalten; die Fäulniß bewirke, daß sich mit ihr Phlogiston zu Salpetersäure verbinde, und so bilde sich bei der Fäulniß organischer Substanzen, wenn auch Alkali zugegen sei, Salpeter. Diese Erklärung war während des Zeitalters der phlogistischen Theorie so lange angenommen, bis der Glaube an eine Primitivsäure in Verfall kam, und bald, nach der Entdeckung der wahren Constitution der Salpetersäure, nahmen die Untersuchungen über die Salpeterbildung den heutigen Charakter an *).

Salpetersäure; Darstellung.

Die Darstellung der Salpetersäure beschrieb zuerst Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Seine Vorschrift war: Sume libram

Schießpulver.

*) Den obigen Angaben über die Erkenntniß des Salpeters mögen sich hier einige historische Notizen über das Schießpulver anschließen. Ohne versuchen zu wollen, die Geschichte der Entdeckung desselben vollständiger zu geben, will ich kurz zusammenstellen, was sich über diese Substanz bei früheren Schriftstellern findet, welche zu der Chemie in näherer Beziehung standen. — Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit gekannt haben, es aber nur zu Feuerwerk, nicht zum Kriegsgebrauch, angewandt haben. Nach der Ansicht einiger Gelehrten soll die Bekanntschaft mit dem Schießpul-

Salpetersäure; Darstellung.

unam de vitriolo de Cypro, et libram semis salis petrae, et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rubedine

---

Schießpulver.

vor den Europäern von den Saracenen zugekommen sein, welche ihrerseits damit in Asien bekannt geworden wären; die Entdeckung des Schießpulvers würde hiernach wahrscheinlich in Ostindien gemacht worden sein. Andere vermuthen, diese Entdeckung sei durch Versuche zur Vervollkommnung des griechischen Feuers veranlaßt worden; die Entdeckung des letzteren Kriegsmaterials wird in das 7. Jahrhundert gesetzt und gehört den Byzantinern an. Die Schriften dieser letzteren enthalten wirklich auch die erste Auskunft über Bereitung des Schießpulvers; wenn auch in den ältesten Vorschriften für die Bereitung des griechischen Feuers des Salpeters keine Erwähnung geschieht, so wird doch die Mischung des Schießpulvers von Marcus Graecus im 8. (?) Jahrhundert (vgl. Seite 220) klar angegeben. Sein Liber ignium enthält folgende Stelle: Secundus modus ignis volatilis hoc modo conficitur: Accipias lib. I. sulphuris vivi, lib. II. carbonum vitis vel salicis, VI. lib. salis petrosi. Quae tria subtilissime terantur in lapide marmoreo. Postea pulvis ad libitum in tunica reponatur volatili vel tonitru faciente. Nota, quod tunica ad volandum (volutandum andere Handschr.) debet esse gracilis et longa et cum praedicto pulvere semiplena et ab utraque parte fortissime filo ferreo bene ligata. Nota quod in tali tunica parvum foramen faciendum est, ut tenta imposita accendatur; quae tenta in extremitatibus sit gracilis, in medio vero lata et praedicto pulvere repleta. Nota quod, quae ad volandum tunica, plicaturas ad libitum habere potest; tonitrum vero faciens, quam plurimas plicaturas. Nota quod duplex poteris facere tonitrum atque duplex volatile instrumentum, videlicet tunicam includendo. — Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus, der in seiner Schrift de mirabilibus mundi von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach Marcus Graecus Angaben spricht. Selbstständiger scheint Roger Baco das Schießpulver gekannt zu haben, aber er ist weniger offen, was die Bereitung desselben betrifft. In seinem Opus majus sagt er: Quaedam auditum perturbant, in tantum, quod si subito et de nocte et artificio sufficiente fierent, nec possent civitas nec exercitus sustinere; nullus tonitrui fragor posset talibus comparari. — — Experimentum hujus rei capimus ex hoc ludicro puerili, quod fit in multis mundi partibus, scilicet ut instrumento, facto ad quantitatem pollicis humani, ex violentia illius salis, qui sal petrae vocatur, tam horribilis sonus nascitur in ruptura tam modicae rei, scilicet modici pergameni, quod fortis tonitrui sentiatur excedere rugitum et coruscationem maximam cui luminis jubar excedit. In seiner Epistola de secretis operibus artis et naturae, et de nullitate magiae giebt er die Bestandtheile des Schießpulvers an: Sed tamen salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utriet Sulphuris et sic facies tonitrum et coruscationem, si scias artificium. Aus den Worten Luru. Vopo Vir Can Utriet läßt sich durch Versetzung der Buchstaben zwar nichts herausbringen, was Kohlenpulver genau ausdrücke; es ist indeß klar, wie bei

alembici (bei rothglühender Destillirgeräthschaft?); dissolutiva est multum. Auf dieselbe Weise bereiteten die abendländischen Chemiker während des 13. bis 16. Jahrhunderts die Salpetersäure. Raymund Lull ließ den Alaun dabei weg und setzte dafür Zinnober zu; er wußte bereits, daß bei der Destillation im Anfang nur Wasser übergeht und erst bei stärkerer Hitze die Säure. Sein Testamentum novissimum giebt folgende Anweisung: Modus est, quod accipias vitrioli, cinnabrii et salis nitri an. lib. 1; pone in vase vitreo et fac aquam fortem sicut moris est, primo incipiendo

Salpetersäure; Darstellung.

---

dem Abschreiben sinnloser Worte falsche Buchstaben sich sehr leicht einschleichen konnten; von den Buchstaben obiger Worte geben der 12. 13. 11. 6. 14. car on, der 7. 2. 1. 5. 19. 17. pulver, und die anderen mögen diese Worte und den ganzen Sinn vervollständigen. Einige geben an, die räthselhaften Worte heißen luru mope can ubre, was eine einfache Versetzung von carbonum pulvere ist, aber diese Abänderung ist offenbar eine später willkürlich gemachte, und ihre Aufnahme in den Text macht den Satz nicht vollständig.

Schießpulver.

In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers sich in den europäischen Heeren zu verbreiten. Daß die Wirkung desselben auf einer Gasentwicklung beruhe, sprach zuerst van Helmont aus (vgl. Seite 179). Die Gasentwicklung bei dem Abbrennen von Schießpulver untersuchten bereits gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Boyle, J. Bernoulli, Newton und viele Andere.

Knall- u. Schmelzpulver.

Knall- und Schmelzpulver beschrieb zuerst Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648). Das erstere lehrte er bereiten: »Wenn 1 Theil Salis Tartari, $1\frac{1}{2}$ Theil Sulphuris mit 3 Theilen Salis Nitri zusammengerieben werden, wird eine Composition daraus, welche fulminiret, gleichwie ein aurum tonitruans«. Vom Schmelzpulver sagt er: »Man machet eine Mixtur, von 1 Theil Sägspän von Lindenholz gemacht, und 2 Theilen guten Schwebel und 9 Theilen geläuterten und wohl getrockneten Salpeter.— — So können alle flüssige« (schmelzbare) »Mineralien und Metallen in momento auf einem Tisch, in einer Hand oder in einer Nußschalen nicht allein geschmolzen, sondern auch cupelliret werden.« — Boyle spricht von dem Knall- und Schmelzpulver in seiner Schrift: of man's great ignorance of the uses of natural things, ohne aber die Bestandtheile beider genau anzugeben. Er sagt nur, Salpeter sei der Hauptbestandtheil, und faßt beide Pulver zusammen; wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliges Erhitzen des Gefäßes), so detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht, und sei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar. — Die Theorie der Detonation des Knallpulvers (daß sich zuerst Schwefelkalium bildet) wurde durch Baumé's Entdeckung (in seiner Chymie experimentale et raisonnée 1773) veranlaßt, daß Schwefelleber, mit Salpeter gemischt, gleiche Detonation zeigt. Durch diesen Chemiker wurde auch das Schmelzpulver bekannter, welches nach ihm häufig Baumé's Schnellfluß genannt wurde.

15*

Salpetersäure; Darstellung.

igne lento et fortificando usque videas aquam destillare. Et cum aqua fuerit destillata, da ignem fortem prout moris est in aqua philosophorum acuta, et spiritus minerales intrabunt aquam suam. Albertus Magnus bereitete die Säure nach Geber's Vorschrift, die Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Substanzen etwas abändernd. Basilius Valentinus spricht von der Darstellung des Scheidewassers aus Salpeter und Vitriol als von einer bekannten Sache. Im 16. Jahrhundert wurde die Salpetersäure öfter dargestellt, weil damals ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber verbreitet wurde (vgl. bei der Geschichte des ersteren Metalls). Diejenigen, welche zuerst diese Kunst betrieben, gaben die Bereitung und den Gebrauch des Scheidewassers als sehr gefährlich an, und deßhalb waren im Anfange des 16. Jahrhunderts nur Wenige, welche diese Kunst kannten. Doch lehrte sie schon Agricola in seiner Schrift de re metallica (1546), und gab viele Vorschriften zur Verfertigung der Salpetersäure aus Salpeter, mit Vitriol oder Alaun; und des Paracelsus' Archidoxa enthalten bereits die Anweisung, das Scheidewasser mittelst Silber zu reinigen. Glauber lehrte in seinen Furnis novis philosophicis (1648) die Säure aus Salpeter durch Vitriol oder Alaun oder Thonerde oder weißen Arsenik ausscheiden; auch schreibt man ihm die Bereitung der Säure mittelst Salpeter und Vitriolöl zu, wodurch man sie reiner und stärker erhielt, als je vorher. Ich kenne die Stelle in Glauber's Schriften nicht, wo er dieses Verfahren zuerst beschreibt, allein Boerhave ver- versichert in seinen Elementis chemiae: Mortalium primus Joannes Rudolphus Glauberus reperit hanc artem, arcanam prorsus, raro hinc pretio vendidit: cui ergo decorae reddantur gratiae tanto pro munere. Die so dargestellte Salpetersäure wurde auch noch lange als spiritus nitri fumans Glauberi bezeichnet. Die von dem Letztern schon angewandte Methode, den Salpeter mittelst weißen Arseniks zu zersetzen, wurde von Kunkel wieder aufgenommen, welcher sie 1694 als die beste empfahl. Der Kunstgriff, Salpetersäure durch Destillation mit Vitriolöl zu concentriren, scheint von G. F. Rouelle herzurühren.

Benennungen.

Geber's Bezeichnungen der Salpetersäure werden in den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften so ausgedrückt, daß sie hier aqua dissolutiva (meistens) oder aqua fortis (sehr selten) genannt wird. Auch bei Albertus Magnus wird sie aqua dissolutiva genannt, bei Raymund Lull aqua fortis, acuta oder calcinativa. Bei Basilius Valentinus

Salpetersäure. Benennungen.

heißt sie aqua fortis, bei Agricola aqua valens. Mit ihrer Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber erhielt sie im Anfange des 16. Jahrhunderts mehrere neue Namen; man nannte sie chrysulca (von χρυσός, Gold, und ἕλκω, fortziehen, scheiden), welches Wort zuerst in des Franzosen Budé Schrift de asse (1516) vorkommt (vgl. bei Gold), eau de départ, Scheidewasser (das letztere Wort kommt übrigens schon bei Basilius Valentinus vor). — Bei Glauber (novi furni philosophici) heißt die Salpetersäure spiritus acidus nitri, wenn sie aus Salpeter mit Alaun, aqua fortis, wenn sie aus Salpeter mit Vitriol bereitet ist; »aber ein spiritus nitri und aqua fortis beinahe ein Ding sein, und gleiche Wirkung haben«, bemerkt er dabei. Die erstere dieser Benennungen ging dann im 18. Jahrhundert in die Bezeichnung Acidum nitri über, deren sich schon Boerhave als der gewöhnlichen bedient. Im Französischen übersetzte man diese Bezeichnung durch acide nitreux, was bis 1787 immer Salpetersäure bedeutete; von diesem Jahr an, wo die neue Nomenclatur aufgestellt wurde, brauchte man den Ausdruck acide nitrique dafür (vgl. Theil II. Seite 418).

Vorkommen.

Hinsichtlich des Vorkommens der Salpetersäure verweise ich auf das (Seite 221) über das Vorkommen des Salpeters Bemerkte. Salpetersäure als einen Bestandtheil des Regenwassers nahm Marggraf 1751 wahr; er glaubte sie auch, wenn nur in geringer Menge, in dem Schneewasser zu finden (vgl. unten über die Verwandlung des Wassers in Erde), wie schon vor ihm der Italiäner Ramazzini. — In Brunnenwasser fand sie zuerst zu Berlin Marggraf (1761); nach ihm zu London Cavendish (1767), zu Upsala Bergman, u. a.

Eigenschaften.

Die meisten Eigenschaften der Salpetersäure werde ich bei der Geschichte ihrer Verbindungen zu besprechen haben; hier will ich noch einige einzelne Angaben einschalten. — Ihre Eigenschaft, organische Körper gelb zu färben, hob zuerst Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656) hervor, und er bemerkte auch, daß diese Säure die Cochenillfarbe in höheres Roth umändert; Boyle gründete darauf den Vorschlag, Holz, Elfenbein, Knochen oder Leder damit zu färben. Der Letztere wußte auch bereits (in seinen Considerations touching the usefullness of experimental natural philosophy, 1663), daß die Salpetersäure mehrere Metalle nicht in concentrirtem Zustande, sondern nur verdünnt, angreift; nach ihm machte Bohn (Dissertationes Chymico-Physicae, 1685) wieder darauf aufmerksam.

Salpetersäure. Constitution.

Die erste theoretische Ansicht über die Constitution der Salpetersäure finde ich bei Mayow. In seinem Traktat de sal-nitro et spiritu nitri aëreo (1669) meint er, diese Säure enthalte zwei Bestandtheile, einen von der Erde stammenden und einen aus der Luft herkommenden (vgl. Seite 191 f.), welcher letztere zwar feuriger Natur sei, aber mit Salzen (zu Säuren) verbunden doch nicht brennbar sei. Verisimile est, spiritum nitri quid compositum esse; illiusque particulas alias flexiles, humidas, indolisque crassioris esse; quae a materia terrestri procedere videntur; particulas vero alias rigidas, siccas, maximeque subtiles, agiles, aethereasque et revera igneas esse, quae tamen particularum salinarum, in statu fluido humidoque existentium, consortio obvolutae, ad motum igneum ineundum ineptae sunt: atque has demum ab aëre prosapiam ducere.

Diese Meinung blieb unbeachtet vor der von Stahl (hauptsächlich in seiner Schrift: Die Erzeugung des Salpeters, 1734) aufgestellten, welche von allen seinen Schülern angenommen wurde. Nach dieser sollte die Salpetersäure nur eine Abänderung der Primitivsäure, der Schwefelsäure, sein, und zwar sollte diese Abänderung in einer Verbindung mit Phlogiston, welche unter dem Einflusse von Fäulniß vor sich gehe, bestehen. Für diese Ansicht suchte man geltend zu machen, daß die schweflige Säure eine gewisse Aehnlichkeit mit der Salpetersäure habe; beide seien flüchtiger als die Schwefelsäure, geben mit Kali ein löslicheres Salz und zerstören Pflanzenfarben. Auf diese unbestimmte Aehnlichkeit hin schloß man, die Salpetersäure müsse eine ähnliche Zusammensetzung wie die schweflige Säure haben, welche letztere ohne Zweifel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe; nur müsse in der Salpetersäure das quantitative Verhältniß des Phlogistons, und die Art, wie es mit der Schwefelsäure verbunden sei, ein anderes sein, als in der schwefligen Säure. Diese Erklärung fand viele Anhänger, in den meisten Compendien bis zu 1770 etwa wird sie gelehrt, und die Berliner Akademie ertheilte 1750 einer Abhandlung von Pietsch »über die Erzeugung des Salpeters«, welche neue Beweise dafür beibringen wollte, einen Preis. Mit der weiteren Ausbildung der Chemie wurde die Beibehaltung einer solchen Ansicht unverträglich, besonders da, bei Gelegenheit eines von der Pariser Akademie auf die beste Abhandlung über die Entstehung des Salpeters gesetzten Preises, die Gebrüder Thouvenel zu Nancy 1786 entscheidend zeigten, daß die Schwefelsäure

nie durch Fäulniß brennbarer Stoffe in Salpetersäure übergeführt werden kann.

Salpetersäure. Constitution.

Andere Ansichten über die Constitution der Salpetersäure stellte der Graf von Saluzzo auf, welcher der Pariser Akademie 1776 eine Abhandlung überreichte, nach welcher er die Salpetersäure in eine empyreumatische Säure, flüchtiges Laugensalz, Kalkerde und etwas Kieselerde zerlegt haben wollte; und später gab er auch an, er habe jene Säure aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt. — Bergman (Sciagraphia, 1782) behauptete, daß die Salpetersäure eine durch Fäulniß dephlogistisirte Pflanzensäure sei; doch sind seine Ansichten hierüber verworren und sich widersprechend (vgl. Seite 213). So wurden damals noch mehrere Meinungen aufgestellt, welche wegen der gleichzeitig stattfindenden Erkenntniß der wahren Constitution der Salpetersäure nur schnell vorübergehende Beachtung fanden.

Schon 1776 bewies Lavoisier, daß die Salpetersäure als einen ihrer Bestandtheile Sauerstoff enthält; er zersetzte sie mittelst Quecksilber; das sich bei der Auflösung dieses Metalls entwickelnde Salpetergas fing er auf, so wie das bei der Erhitzung des sich bildenden Salzes entweichende; den zurückbleibenden Quecksilberkalk zerlegte er durch stärkeres Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff, welches er abgesondert auffing. So stellte er als die Bestandtheile der Salpetersäure Salpetergas und Sauerstoff isolirt dar. Aus was aber das erstere zusammengesetzt sei, konnte er damals nicht entscheiden. — Zur Aufklärung dieser Frage leiteten Cavendish's Untersuchungen über die Veränderung von Stickgas und Sauerstoffgas durch Electricität, welche 1784 in den Philosophical transactions bekannt wurden. Dieser fand, daß wenn man durch eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas elektrische Funken fortgesetzt durchschlagen läßt, und Lakmustinktur sich in Berührung mit der Mischung befindet, die Tinktur geröthet und das Luftvolum verringert wird (was auch schon Priestley bemerkt hatte), und daß die sich bildende Säure Salpetersäure ist; er ermittelte noch, daß hierbei 3 Volume Stickgas mit 7 Volumen Sauerstoffgas (richtig: mit 7½ Volumen) die Salpetersäure bilden. Er sprach sich aus: »Man kann also mit Recht schließen, daß in diesen Versuchen die phlogistische Luft« (das Stickgas) »durch den elektrischen Funken dahin gebracht wurde, sich mit der dephlogistisirten Luft zu vereinigen oder eine chemische Verbindung damit einzugehen, und daß sie dadurch zu Salpetersäure wird«. — Lavoisier unternahm hierauf abermals eine Zerlegung der Salpetersäure, deren Resultat

Salpetersäure. Constitution.

er in den Mémoires de Mathematique et de Physique, présentés à l'Academie des Sciences par divers Savants 1786 veröffentlichte. Er analysirte hier die Säure in dem Salpeter, indem er diesen mit Kohle verbrannte; aus der sich bildenden Kohlensäure bestimmte er den Sauerstoffgehalt der Säure, und der Rest des erhaltenen Gasvolums, nachdem er die Kohlensäure hatte absorbiren lassen, gab den Stickstoffgehalt. Er bestimmte so die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 20,5 Gewichtstheilen Stickstoff auf 79,5 Gewichtstheile Sauerstoff (richtig 25,9 zu 74,1).

Die Entdeckung der Bestandtheile der Salpetersäure klärte jetzt auch auf, wie diese Säure bei den Versuchen sich bilden konnte, welche man über die Verbrennung des Wasserstoffgases in (unreinem) Sauerstoffgase angestellt hatte. Priestley hatte kurz vorher bemerkt, daß sich hier eine Säure bildet, welche Keir als Salpetersäure erkannte. Wie man in dieser Erscheinung einen Einwurf dagegen finden wollte, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei, mag bei der Geschichte des Wassers nachgesehen werden. Cavendish zeigte 1784, daß diese Säurebildung nur stattfindet, wenn außer Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickgas zugegen ist, und daß sie auf der Einwirkung der beiden letzteren Stoffe auf einander beruht.

Die Entstehung des Salpetergases und der Salpetersäure aus Ammoniak, wenn man dieses über glühenden Braunstein streichen läßt, entdeckte Isaac Milner, Professor der Chemie zu Cambridge, 1789. Wie diese Bildung hier statthaben kann, erklärte sich jetzt leicht, da auch der Stickstoffgehalt des Ammoniaks zu dieser Zeit bereits erkannt war.

Bevor wir jedoch die Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen betrachten, wollen wir noch die Geschichte der übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs kurz durchgehen.

Stickoxyd.

Auf das Gas, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entwickelt, war zuerst van Helmont aufmerksam; doch verwechselte er es mit dem kohlensauren Gas und nannte es, wie dieses letztere, spiritus sylvestris. Acetum stillatitium dum lapides cancrorum solvit, vel chrysulca argentum, eructatur spiritus sylvester, sagt er in seiner Abhandlung de flatibus. Mayow (1669) erhielt bei seiner Auflösung des Eisens in Salpetersäure (vgl. Seite 181) gleichfalls Stickoxydgas, ohne es als einen besondern Körper zu erkennen; doch bemerkte er, daß die so er-

Stickoxyd.

haltene Luftart großentheils von der Flüssigkeit (der Auflösung von Eisen in Salpetersäure) absorbirt wird. Ebenso wenig nahm Wren (vgl. S. 180 f.), welcher es (1664) aus Kupfer mit Salpetersäure bereitete, eine seiner charakteristischen Eigenschaften wahr, außer daß es vom Wasser nicht merklich absorbirt werde. Boyle machte in seinem Traktat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) darauf aufmerksam, daß die bei der Auflösung von Eisen oder Silber in Scheidewasser sich entwickelnde Luftart bei Berührung mit der atmosphärischen Luft rothe Dämpfe bildet. Der Bildung der letzteren erwähnte auch Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702). Hales erweiterte diese Wahrnehmung in seinen Vegetable Staticks (1727) durch die Erkenntniß, daß das aus Schwefelkies, Spießglanz, Stahlfeile oder Quecksilber mit Salpetersäure sich entwickelnde Gas die Verbrennung nicht unterhält, und mit gemeiner Luft, unter Volumsverminderung, trübe rothe Dämpfe erzeugt. Nach Hales schenkte kein Chemiker diesem Gegenstande Aufmerksamkeit, bis Priestley 1772 dieses Gas aus Kupfer mit Salpetersäure wieder darstellte, und seine Eigenschaften (auch sein Vermögen, die Fäulniß thierischer Körper abzuhalten) in seinen Observations on different Kinds of Air genauer beschrieb. Große Beachtung fand es jetzt sogleich, weil es Priestley zur Eudiometrie anwandte, was wir schon oben (Seite 208) besprochen haben. Seine Darstellung aus organischen Materien mit Salpetersäure datirt seit 1777, wo es Brogniart auf diese Art mit Zucker zu gewinnen vorschlug. — Seine Zusammensetzung wurde 1784 aus Cavendish's Entdeckung der Elementarconstitution der Salpetersäure erkannt, nachdem Lavoisier schon 1776 gezeigt hatte, daß die Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt werden kann. — Der ihm von Priestley gegebene Name Nitrous Air trug sich in die meisten Sprachen treu übersetzt über, und nur langsam kam der von der antiphlogistischen Nomenclatur vorgeschlagene, Oxyde d'azote, in gleich häufigen Gebrauch.

Salpetrige und Untersalpetersäure.

Die Erkenntniß der Natur der rothen Dämpfe, welche sich bei dem Zusammenbringen des Salpetergases mit Luft bilden, hängt mit der Untersuchung des Körpers zusammen, durch welchen die Salpetersäure zur rauchenden wird und der in dem geglühten Salpeter enthalten ist.

In früherer Zeit, wo die Salpetersäure stets durch Destillation des Salpeters mit Vitriol, Thon oder Alaun dargestellt wurde, erhielt man diese

Salpetrige u. Untersalpetersäure.

Säure meist rauchend, und es wurden die rothen Dämpfe, welche sie dann ausstößt, als wesentlich ihr angehörig betrachtet. So meinte Macquer noch 1778, die reine Salpetersäure und ihre Dämpfe seien feurig roth. Ueber die Natur dieser Dämpfe wurden deßhalb lange keine anderen Ansichten ausgesprochen, als über die reine Salpetersäure selbst; etwas nur, dessen Untersuchung jetzt die Chemiker nicht mehr interessirt, beschäftigte damals ihre Aufmerksamkeit, nämlich daß diese Dämpfe roth sind. Pourquoi les vapeurs de cet acide sont-elles rouges? pourquoi celles de l'esprit acide du sel commun ou du vitriol ne le sont-elles pas? fragt Hellot in den Memoiren der Pariser Akademie für 1736, und kommt zu dem Schluß, que la portion d'ammoniacal urineux, contenue dans le salpêtre, rarefiant les parties ferrugineuses pendant la distillation, les divise et les distribue dans toutes les particules, qui forment les vapeurs de l'esprit de nitre, et les teint en rouge par cette distribution. Das Eisen sei aber in jedem Salpeter als Verunreinigung enthalten. Die meisten Chemiker sahen jedoch die rothe Farbe nicht als auf einer Verunreinigung beruhend an; Balduin und besonders Stahl meinten, sie sei durch einen eigenthümlichen Stoff im Salpeter, die anima nitri, hervorgebracht. Pott faßte (1727) die Thatsache, daß glühende Kohlen in diesen Dämpfen mit Flammen brennen, so auf, als ob die Dämpfe selbst entzündbar seien, und schloß daraus, sie seien öliger und schwefliger Natur; noch Wiegleb wollte aus ihrer rothen Farbe mit Gewißheit schließen, daß sie viele elementare Feuermaterie in sich enthalten müssen.

Ebenso falsche Schlüsse zog man aus der Verschiedenheit der Farbe, welche diese Dämpfe der Salpetersäure mittheilen. Glauber bemerkte schon in seinen Furnis philosophicis (1648), daß bei der Destillation der rauchenden Salpetersäure diese bei einer gewissen Concentration blau, bei mehr Wasser weiß wird, und da er mit Salpeter und arseniger Säure arbeitete, so meinte er, die blaue Farbe komme vom Arsenik, und dieser werde durch Zusatz von mehr Wasser ausgefällt, wo dann die Flüssigkeit farblos werden müsse. Kunkel meinte hingegen 1694, als er die rauchende Säure mit grüner Farbe erhielt, diese komme von einem Gehalte an Kupfer.

Erst zu Scheele's Zeit wurden über alle diese Erscheinungen richtigere Ansichten aufgestellt, die indeß noch im Geist der phlogistischen Theorie gehalten waren. Daß aus den Metallen etwas in die Mischung der ro-

then Dämpfe übergehe, hatte schon Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) angedeutet: Observavimus, cum metalla (sumemus cuprum pro exemplo) in aqua forti solvuntur, partem illorum in rubrum fumum abire. Später nahm man an, der Theil der Metalle, welcher in die rothen Dämpfe übergehe, sei Phlogiston; die rothen Dämpfe seien phlogistisirte Salpetersäure. — Scheele zeigte 1774, daß die Entwicklung rother Dämpfe bei Vermischung einer Säure mit geglühtem Salpeter (welche schon früher wahrgenommen und namentlich von Boerhave angemerkt wurde) auf der Bildung einer eigenthümlichen Säure beruht, welche er als phlogistisirte Salpetersäure bezeichnete. Er constatirte, daß diese so veränderte Salpetersäure selbst von vegetabilischen Säuren ausgetrieben wird. 1777 bestimmte Scheele seine Ansicht über die Phlogistisirung der Salpetersäure dahin, daß diese Säure sich mit wenig Phlogiston zu rothen Dämpfen vereinige, mit mehr Phlogiston zu einer farblosen Luft (Stickoxyd), welche an der Luft einen Theil ihres Phlogistons abgebe und die vorige rothe Verbindung bilde. Die Vermischung mit der letztern mache die Salpetersäure, nach Maßgabe ihres Wassergehalts, grün oder blau. Begreift man unter Phlogistisiren den Gegensatz von Oxygeniren, so ist diese Erklärung richtig. Im Gegensatz zu der phlogistisirten Salpetersäure bezeichnete Scheele die reine farblose Säure als dephlogistisirte Salpetersäure. — Daß sich die rothen Dämpfe, welche sich bei der Vermischung des Salpetergases mit der Luft bilden, wie eine Säure verhalten, zeigte auch Priestley 1777 und Cavendish 1784; Priestley nannte sie nitrous acid air; auch er glaubte, daß diese rothe Verbindung sich aus dem Salpetergas bilde, indem dieses letztere Phlogiston an die Luft abgebe. In welchem Verhältniß diese Verbindung zu dem Stickoxyd und der Salpetersäure stehe, folgerte indeß schon Lavoisier 1776 aus seinen Versuchen über die Zerlegung der letzteren Säure, wo er diese als eine Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff, die rothen Dämpfe aber als eine Verbindung von Stickoxyd und Salpetersäure, eine zwischen diesen beiden in der Mitte stehende Zusammensetzung also, betrachtete. Daß es nur Eine intermediäre Oxydationsstufe zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure gebe, wurde bis 1816 angenommen, zu welcher Zeit man den Unterschied zwischen der untersalpetrigen und salpetrigen oder der salpetrigen und Untersalpetersäure auf den Grund von Berzelius', Gay Lussac's und Dulong's Untersuchungen anerkannte.

Salpetrige u. Untersalpetersäure.

Stickoxydul.

Das Stickoxydulgas entdeckte Priestley schon 1772, indem er auf Stickoxydgas feuchte Eisenfeile einwirken ließ. Er enthielt ein Gas, in welchem eine Flamme besser brannte, als in der gemeinen Luft, aber das den Athmungsproceß nicht unterhielt. Er besprach es später wiederholt, und erhielt es auch aus Stickoxydgas mit Schwefelleber und Schwefeleisen, und aus verdünnter Salpetersäure mit Eisen, Zinn und Zink. Hinsichtlich seiner Constitution war er der Ansicht, es bestehe aus Salpetergas oder Stickgas, welches die Dämpfe von dephlogistisirter Salpetersäure aufgelöst enthalte; er nannte es dephlogistisirte Salpeterluft. Die Amsterdamer Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh untersuchten es 1793; sie entdeckten seine Bildung bei der Erhitzung des salpetersauren Ammoniaks, und zeigten, daß es eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs sei, als das Salpetergas. Eine berauschende Eigenschaft glaubte zuerst Davy 1800 an ihm zu finden.

Erkenntniß des Ammoniaks u. seiner Verbindungen.

Den Alten scheinen keine Ammoniakverbindungen im isolirten Zustande als eigenthümliche Körper bekannt gewesen zu sein. Was sie als Sal ammoniacum bezeichneten, war sicher nicht unser Salmiak, wie das Nachfolgende darthun wird. Was allein darauf hinweist, daß in Egypten vielleicht eine Ammoniakverbindung bekannt war, ist eine Aussage von Plinius über eine besondere Eigenschaft des hauptsächlich von dort kommenden nitrum (fixen kohlensauren Alkalis): Calce aspersum reddit odorem vehementem. Doch scheint diese etwaige Beimischung eines Ammoniaksalzes zu dem nitrum der Alten eher eine Verunreinigung als eine absichtliche Verfälschung gewesen zu sein. — Sonst ist in Bezug auf die Kenntnisse der Alten über Ammoniak noch zu bemerken, daß sie wußten, der gefaulte Harn sei alkalischer Natur, wenn wir es so ausdrücken dürfen, daß sie den gefaulten Harn wie Lauge zum Waschen anwandten.

Die Erkenntniß der Ammoniakverbindungen hängt auf das Engste mit der des Salmiaks zusammen; an die Betrachtung, wie man den letztern kennen lernte, knüpfen wir am passendsten zugleich die Untersuchung,

was das Sal ammoniacum der Alten war, und wie dieser Name auf den Salmiak später übertragen wurde.

Ueber das Sal ammoniacum der Alten.

Schon Herodot in dem 5. Jahrhundert vor Chr. erwähnt des Steinsalzes, welches bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien, wie in einem so großen Theil des sandigen Nordafrikas, vorkommt; ebenso Strabo, zur Zeit des Anfangs unsrer Zeitrechnung. Die Landschaft selbst, wo dieser Tempel lag, hieß Ammonia, und dieses Wort hängt wohl mit *ἄμμος*, Sand, zusammen. Dioscorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., führt dieses ammonische Salz als eine Art des gewöhnlichen Salzes an, und erwähnt Eigenschaften desselben, welche es als Steinsalz nicht verkennen lassen. *Τῶν δὲ ἁλῶν ἐνεργέστερον μέν ἐστι τὸ ὀρυκτόν· τούτου δὲ κοινῶς μὲν τὸ ἄλιθον καὶ λευκὸν καὶ διαφανὲς, πυκνόν τε καὶ ὁμαλὸν τῇ συγκρίσει· ἰδίως δὲ τὸ ἀμμωνιακὸν τῷ γένει, εὔσχιστόν τε καὶ εὐθείας τὰς διαφύσεις ἔχον* (unter den Salzen ist das fossile das wirksamste; von diesem aber allgemein das von Steinen freie und weiße und durchsichtige, dichte und in seinem Gefüge gleichartige; namentlich was seiner Herkunft nach ammonisches ist, welches leicht spaltbar ist und die Durchgänge gerade hat). In demselben Sinne spricht sich Plinius aus. Apicius schrieb vor, das sal ammoniacum zum Gebrauche in der Küche zuvor zu rösten, wobei an Salmiak nicht gedacht werden kann. Arrian, im 2. Jahrhundert nach Chr., erwähnt gleichfalls des ammonischen Salzes als einer mit dem gewöhnlichen Salze wesentlich gleichartigen Substanz; das erstere brauche man bei den Opfern, weil man es für reiner halte. Synesius, im Anfang des 5. Jahrhunderts, meldet, was ammonisches Salz genannt werde, sei dem Ansehen und dem Geschmacke nach gutes brauchbares (gemeines) Salz, und Aetius, der nahe zu derselben Zeit lebte, sagt, wenn man Steinsalz zu medicinischen Zwecken anwenden wolle, solle man ammonisches oder cappadocisches wählen.

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

So bedeutet bei den Alten ammonisches Salz stets Steinsalz; Nichts in ihren Schriften zeigt uns an, daß sie den Salmiak unter diesem Namen begriffen, ja daß sie ihn nur gekannt haben. Zuerst wird des Salmiaks bei den Arabern auf unzweifelhafte Weise erwähnt, und zwar bei Geber; die hierher bezüglichen Stellen aus seinen Schriften werde ich weiter unten mittheilen. Wie Geber diese Substanz benannt hat, ist mir unbekannt, da nur die, viel später gefertigten, lateinischen Uebersetzungen vorliegen; in die-

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

sen heißt sie sal ammoniacum oder sal armoniacum. In den lateinischen Uebersetzungen anderer arabischen Schriften, des Serapion und des Avicenna aus dem 11. Jahrhundert, bedeutet aber sal ammoniacum wieder Steinsalz. In dieser Bedeutung wird es in den medicinischen Werken des Avicenna gebraucht, welche diesem sicher angehören, während in den chemischen Schriften, die ihm mit weniger Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden, unter sal ammoniacum Salmiak zu verstehen ist. In den lateinischen Uebersetzungen der Schriften des Albucases, welcher um 1100 lebte, wird sal ammoniacum wieder für Salmiak gebraucht.

In den Schriften der ersten abendländischen Alchemisten, der in dem 13. Jahrhundert lebenden, heißt der Salmiak gewöhnlich sal armoniacum, das Steinsalz wird mit einem diesem ähnlich klingenden Namen jetzt nie mehr bezeichnet. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert nennt ihn Salarmoniac, aber auch Armenisches Salz, Salz aus Armenia, Armenischen Salarmoniac. Cäsalpinus nennt ihn in seiner Schrift de metallicis (1596) gleichfalls sal armoniacum, und fügt bei: Sunt, qui in Armenia fieri testantur ex urina chamelorum, unde armeniacus vocatur. Bei Agricola heißt er Sal ammoniacum, eben so bei Libavius; bei Sylvius de le Boë hingegen Sal armeniacum, und bei Glauber, Boyle, N. Lemery und andern Chemikern aus dem Ende des 17. Jahrhunderts sal armoniacum. In dem 18. Jahrhundert ist die Bezeichnung sal ammoniacum die durchweg gebräuchliche.

Ich glaube nach allem diesem, daß der Salmiak, nach dem 7. Jahrhundert, zuerst nach Europa kam, und zwar aus Asien (vielleicht der an den Vulkanen Mittelasiens natürlich vorkommende), unter der Bezeichnung als Armenisches Salz. Später, nach dem 13. Jahrhundert, suchten die in lateinischer Sprache Schreibenden dieser Substanz einen bei den älteren Schriftstellern vorkommenden Namen zu geben; für Sal armeniacum wurde nun Sal ammoniacum gebraucht, und dieser letztere Ausdruck später auch an die Stelle des ersteren bei der Herausgabe älterer Schriften gesetzt. Aus der Vermischung beider Benennungen ging dann die vom 14. bis zum 17. Jahrhundert gebräuchlichste Bezeichnungsweise Sal armoniacum hervor, während man gleichzeitig die Sal ammoniacum manchmal gebrauchte, welche nach dem Vorgang der ausgezeichnetern Chemiker des 18. Jahrhunderts die herrschende wurde. Die zusammengezogene Benennung Salmiak kommt erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts öfter vor. Schon im 15. Jahrhundert

Salmiak.

wird sie indeß von Basilius Valentinus gebraucht, wenn sie hier nicht von Späteren erst eingeschaltet worden ist (vergl. die einzige Stelle, wo mir der Gebrauch des Wortes Salmiak bei Basil. Val. bekannt ist, unten bei der Geschichte des Königswassers).

Benennung.

Außer dem eben über die Benennung des Salmiaks Angeführten ist noch Folgendes in dieser Beziehung zu bemerken. Der Salmiak wird bei den alchemistischen Schriftstellern des 13. bis 16. Jahrhunderts nicht immer unter den oben besprochenen Namen aufgeführt, sondern jene scheinen mit besonderer Vorliebe für dieses Salz seltsame Bezeichnungen aufgesucht zu haben. So z. B. heißt es hier Anima sensibilis, aqua duorum fratrum ex sorore, aquila, cancer, lapis aquilinis oder lapis angeli conjungentis, sal lapidum oder sal alocoph u. s. w. — Das Wort Salmiak wurde endlich häufig noch in weiterem Sinne gebraucht; seit dem Ende des 17. Jahrhunderts galt es auch als allgemeine Bezeichnung aller Salze, deren Basis flüchtiges Alkali ist. So unterschied man während des 18. Jahrhunderts den eigentlichen Salmiak von Glauber's geheimem Salmiak (schwefelsaurem Ammoniak) u. a. Der Gebrauch des Wortes Salmiak in diesem weiteren Sinne hörte erst mit der Annahme der antiphlogistischen Nomenclatur auf.

Bereitung.

Zur Bereitung des Salmiaks giebt Geber in seiner Schrift de investigatione magisterii folgende Anleitung: Sal armoniacus fit ex quinque partibus vel duabus urinae humanae et parte una sudoris ejusdem, et parte una salis communis, et parte una cum dimidia fuliginis lignorum vel baculorum; his simul coctis usque ad consumptionem humiditatis, sublima salem armoniacum verum et utilem; hunc iterum in sudorem dissolve, et congela, et sublima a sale communi semel, et est praeparatum. Diese Bereitung aus Urin und Salz lehren auch die meisten folgenden Schriftsteller; nur Albucases beschreibt eine Darstellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miste sublimirt werden soll. Die Chemiker stellten indeß dieses Salz fast nie selbst dar, und so schlichen sich in die Angaben der Bereitung desselben immer mehr Irrthümer ein. So giebt Libavius in seiner Alchymia (1595) Folgendes darüber an: Urinae librae tres, salis communis libra, salis gemmae selibra. Solvuntur in pluvia. Bullire sinuntur ad ignem, agitantur saepe et despumantur. Effunde per colum in vas aliud. Adde lixivium acre colatum pure; salis sodae libram unam. Congelascant in quiete. Später findet man gewöhnlich Geber's alte Vorschrift wiederholt. Selbst darüber, wie der

Salmiak. Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht wurde, bereitet werde, herrschte Ungewißheit; die meisten Chemiker im Anfang des 18. Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden vorzüglich dazu angewandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zugesetzt. Daß die beiden ersteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung des Salmiaks wesentlich nöthig seien, versicherte auch der Jesuit Sicard, der erste Europäer, welcher die egyptische Salmiakfabrikation genauer beschrieb (1716). Der französische Consul zu Cairo, Lemere, berichtete hingegen in einem an die Pariser Akademie gerichteten Briefe (1719), dieses Salz werde nur aus dem Ruß von verbranntem Kameelmiste, ohne Zusatz, sublimirt. Dies bestätigten auch die Angaben aller folgenden Reisenden, und Duhamel zeigte noch außerdem 1736, daß der Zusatz von Kochsalz nicht nöthig sei, indem er selbst aus egyptischem Ruß Salmiak sublimirte.

Leonhard Thurneysser meldet in seiner Magna alchymia (1583), mit seiner gewöhnlichen Lügenhaftigkeit, schon im Jahre 834 habe ein geschickter Bergmann Hans von der Zeit, aus dem Dörfchen Charras in Tyrol, Salmiak bereitet (auch sei derselbe, als geschickter Chemiker, 361 Jahre alt geworden). Erst in dem 17. Jahrhundert finden sich sicherere Nachrichten, welche auf das Bestehen von Salmiakfabriken in Europa hindeuten. N. Lemery sagt in seinem Cours de Chymie (1675): L'artificiel (sel-armoniac) se fait à Venise et en plusieurs autres lieux avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demy partie de suye de cheminée — — — on en fait sublimer un sel. Boyle sagt in seinen Memoirs for the natural History of human Blood (1684); Though the sal-armoniac that is made in the East, may consist in great part of camel's urine, yet, that, which is made in Europe and is commonly sold in our shops, is made of man's urine; doch scheint damals in England noch nicht Salmiak fabrikmäßig dargestellt worden zu sein, denn in einer andern Schrift A new frigorific experiment sagt Boyle: Sal armoniac might be made much cheaper, if instead of fetching it beyond sea our country-men made it at home; which it may easily be, and I am ready to give you the receipt, which is no great secret. — Die älteste Salmiakfabrik in Großbritanien soll die von Dovin und Hutton zu Edinburg 1756 errichtete sein; die erste in Deutschland legten die Gebrüder Gravenhorst zu Braunschweig 1759, die erste in Frankreich Baumé zu Paris um 1770 an.

Salmiak. Constitution.

Man bediente sich des Salmiaks in der Medicin, der Chemie und der Technik (seines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ohne über seine chemische Constitution und etwaigen Bestandtheile eine Ansicht auszusprechen. Am frühsten findet man etwas Derartiges bei dem Italiener Johann Baptista Porta (geboren 1537, gestorben 1615) in seiner Magia naturalis (1567). Dieser beobachtete in Europa wohl am ersten das Vorkommen des Salmiaks an Vulcanen, und meinte, wegen des zugleich aufsteigenden Schwefeldampfes, das Salz sei eine Art verdichteten Schwefeldampfes. Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut in Phlegraeis montibus excerpsimus, et in salem coëgimus, nil ab orientali differentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, nostris regionibus habetur, scilicet sulphuris sal. — — Excerpsimus enim ora, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dissolvimus, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram solvendo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco diversum. Richtiger bemerkte Angelus Sala in seiner Synopsis aphorismorum chymiatricorum (1620), daß durch die Vermischung von Salzsäure und flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz entsteht. Analytisch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite 293 und 345) die Zusammensetzung des Salmiaks; analytisch und synthetisch dann auch Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666). Boyle kannte die Bestandtheile dieses Salzes gleichfalls; in seinem Tractat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) gab er Salzsäure und flüchtiges Alkali dafür an, und schon in seinem Chemista scepticus (1661) zeigte er, daß diese Bestandtheile in dem Salmiak noch unzerstört enthalten sind, was man daraus sehen könne, daß sich durch Destillation dieses Salzes mit Kali das flüchtige Alkali wieder hervorbringen lasse. So war die qualitative Zusammensetzung des Salmiaks erkannt; aber über die quantitative hatte man noch sehr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß man keinen Unterschied zwischen ätzendem und mildem flüchtigen Laugensalze machte. So berichtete E. J. Geoffroy der Pariser Akademie 1720, er habe aus Einem Pfund Salmiak 13 Unzen 5 Quentchen flüchtiges Alkali erhalten; doch glaube er noch etwas verloren zu haben, und der Salmiak bestehe wahrscheinlich im Pfunde aus 15 Unzen flüchtiges Laugensalz auf 1 Unze Säure. Erst gegen das Ende des 18. Jahrhunderts, wo die quantitative Analyse an der Stöchiometrie einen Anhaltspunkt

fand, lernte man das Zusammensetzungsverhältniß des Salmiaks genauer kennen.

Ammoniak.

Von dem Salmiak hauptsächlich ging die Bereitung und das Studium des Ammoniaks aus; doch sind die frühesten Versuche mit diesem Alkali an solchem angestellt worden, das in anderer Weise dargestellt war. Wir wollen jetzt die Geschichte dieses Körpers zusammenhängend betrachten.

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

Während fast des ganzen Zeitraumes, durch welchen hindurch wir die Erkenntniß des Ammoniaks zu verfolgen haben, wird das ätzende flüchtige Laugensalz von dem milden nicht unterschieden. Das letztere scheint am ersten dargestellt worden zu sein; am frühesten, so viel ich weiß, im 13. Jahrhundert. Ich kenne aus den Schriften der Araber keine Stelle, welche auf eine Kenntniß des kohlensauren oder ätzenden Ammoniaks schließen lassen könnte. Geber's Testamentum handelt zwar de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum, und man könnte hiernach versucht sein, zu glauben, er habe auch das flüchtige Laugensalz bemerken müssen, da er alle Salze durch Verbrennung, und zum Theil in geschlossenen Gefäßen, darstellen läßt, allein er berücksichtigt nur das Auflösliche in der Asche, nur das fixe Salz. Ex omnibus rebus, beginnt jene Schrift, etiam ex animalibus, piscibus et volatilibus, potest fieri sal, ipsis combustis et in cinerem redactis, fixum; eo modo, quo fit sal de cineribus lignorum vel de calce lapidis. Auch hat das thierische Salz des Geber nicht die Eigenschaften des flüchtigen Alkali's, sondern sehr wunderbare; z. B. scias, quod Sal totius talpae combustae congelat Mercurium, et Venerem convertit in Solem, et Martem in Lunam. — Die erste unzweifelhafte Erwähnung des fraglichen Körpers findet man bei Raymund Lull im 13. Jahrhundert; in seinen Experimentis lehrt ihn dieser mit vieler Feierlichkeit aus gefaultem Harne darstellen. Accipe in nomine Domini urinam puerorum, qui ab octavo anno in duodecimum ultra non evadant; quam urinam ex ipsis pueris mane ex lecto surgentibus collige, cujus magnam quantitatem te habere oportet, quae vase vitreo putrefacienda est quam optime. Der gefaulte Harn wird dann destillirt, und diese Operation mit dem zuerst Uebergehenden mehrmals wiederholt, wobei stets alle Fugen des Destillationsapparats gut verklebt sein sollen. Zuletzt sublimirt ein Salz, worauf bei der Wahl der Destillirgeräthschaft Rücksicht genommen werden muß. Hoc tamen adverte, fili, ut rostrum

alembici sit amplum et patens, ne sal ex cucurbita emergens ac sublimans obstruat os rostri ipsius alembici, cum in recipientem emanabit; quod si fieret, rumperentur vasa, ut antea quoque nobis accidit. Lull bemerkte die große Flüchtigkeit dieses Salzes: Salem transactum cum cautela evacuabis, ac vase vitreo servabis quam optime occlusum, quod sal erit volatile; auch scheint er seine Einwirkung auf den Geruchssinn erprobt zu haben, denn er warnt: Cave tibi a fumis, cum vas aperueris; sunt enim potentissimi.

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

Das so gewonnene flüchtige Alkali wurde von den Alchemisten vielfach angewandt; Johann von Rocquetaillade (in der Mitte des 14. Jahrhunderts) spricht in seinem Liber lucis von einer Substanz, welche aus thierischen Substanzen in verschlossenen Gefäßen durch Feuer bereitet werden und zur Niederschlagung metallischer Substanzen dienen soll (vgl. Theil II., Seite 228); es scheint dieses flüchtiges Laugensalz gewesen zu sein, allein die Angaben sind zu unbestimmt, als daß sie einer genauern Mittheilung werth wären. Isaac Hollandus kannte den Harngeist, und beschrieb ihn in seinem Tractat de spiritu urinae. Eine wesentliche Verbesserung in der Bereitung des flüchtigen Alkali's gab Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert an, indem er es aus Salmiak darstellen lehrte. Basilius meint, der spiritus salis urinae entstehe in dem Menschen aus Wein, welcher in dem Körper zu Harn werde, der solchen spiritus halte; in einem Anhange zu seinen »Schlußreden« — dessen Aechtheit zwar bestritten wird, jedoch wahrscheinlich ist, — sagt er nun: »der spiritus salis urinae nimmt langes Wesen zu bereiten; dieser Proceß ist aber was leichter und näher aus dem Salz von Armenia, denn daselbst der beste Wein getrunken und des Menschen Blut dazu genommen wird. Nun nimm sauberen schönen Armenischen Salarmoniac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, gieße ein Oleum tartari« (kohlensaures Káli) »darauf, daß es wie ein Muß oder Brei werde, vermachs bald, dafür thue auch eine große Vorlag, so legt sich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an krystallisch.« Diese Bereitung des flüchtigen Alkali's aus Salmiak scheint lange Zeit wenig bekannt geworden zu sein; Angelus Sala (vgl. S. 241) zeigte, daß in dem Salmiak flüchtiges Harnsalz enthalten ist, ohne es aus dem erstern wieder darzustellen; er zuerst machte indeß darauf aufmerksam, daß der Harngeist die Säuren sättigt. Auch van Helmont redet nur von dem flüchtigen Salze aus Harn oder Blut oder anderen thierischen Stoffen, und

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

glaubte zudem einen Unterschied hinsichtlich der medicinischen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugensalz aus der einen oder der andern dieser Substanzen bereitet sei. Glauber betrachtete dagegen in seinen Furnis novis philosophicis (1648) den Spiritus aus dem Urin als identisch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in seinem Hippocrates chimicus (1666), das flüchtige Laugensalz sei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinste das aus Salmiak mit kohlensaurem Kali bereitete. — Der Darstellung aus Blut oder Urin mit einem Zusatze von Potasche gedenkt Mayow in seinem Tractat de respiratione (1669). Boyle bereitete es aus verschiedenen thierischen Stoffen, welche er mit oder ohne Zusatz von Potasche oder Kalk destillirte; auch aus Salmiak.

Diese Angaben darüber, wie man das kohlensaure Ammoniak darstellen lernte, sind hinreichend. Doch erhielt sich noch längere Zeit die Ansicht, daß das aus verschiedenen Substanzen gewonnene flüchtige Alkali sehr verschiedene medicinische Eigenschaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts englische Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätherischen Oele bestanden. Der Engländer Lister theilte darüber 1700 mit, das erstere werde aus Seide destillirt, der Franzose Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnschädel eines gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirschhorn und Elfenbein destillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Ansichten über diesen Gegenstand allgemeiner wurden, kann man 1758 setzen, wo Robert Dossie in seiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thierischen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

Benennungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugensalzes angeht, so heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Isaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Basilius Valentinus Uringeist oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meist gebraucht; noch im 17. bedient sich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber sagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alcali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den französischen Antiphlogistikern zu Ammoniacum abgekürzt.

Ammoniak.

Eine Erwähnung des Aetzammoniaks vor dem 17. Jahrhundert ist mir nicht bekannt. Basilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit Salmiak, sagt aber nichts von dem aufsteigenden Dunste. Boyle beschreibt in seiner Natural history of human blood (1684) mehrere Darstellungen des flüchtigen Laugensalzes aus thierischen Stoffen bei Zusatz von Kalk; er bemerkte einen Unterschied zwischen der so sich ergebenden Substanz und der ohne Zusatz von Kalk oder durch Beifügung von Potasche erhaltenen, was die Gerinnung mit Weingeist angeht, ohne indeß zu einem andern Schlusse zu kommen, als daß das flüchtige Laugensalz manchmal mit Weingeist gerinne, manchmal nicht. Dieses Gerinnen hatte Raymund Lull zuerst wahrgenommen; er sagt in der vorhin (Seite 242) angeführten Schrift: Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissimas habet. Nachher beschrieb es wieder van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deflegmatae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt. Van Helmont betrachtete diese Gerinnung als einen sehr wichtigen Anhaltspunkt zur Erklärung, wie die Harnsteine entstehen; von ihm hat das dabei niederfallende Salz den Namen Offa Helmontii.

Boyle fand also, daß nicht jedes flüchtige Laugensalz diese Gerinnung zeigt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterschied er flüchtiges Laugensalz von diesen Eigenschaften nicht von anderem. Ebenso werden in N. Lemery's Cours de Chymie (1675) die Producte von der Destillation des Salmiaks mit Aetzkalk oder mit Potasche nicht unterschieden. Zuerst machte auf das kaustische Ammoniak Kunkel in seinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) in der Art aufmerksam, daß er es mit der Aetzlauge verglich und auf einen Gegensatz zu dem milden Alkali hinwies. Nachher verbindet sich das Studium des kaustischen Ammoniaks mit dem der kaustischen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite 27 ff.) berichtet haben, und mit der Untersuchung des Ammoniakgases.

Ehe wir die Darstellung des letztern Körpers und die Ansichten über seine Constitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactionen der Ammoniakflüssigkeit anführen.

Reactionen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugensalz hinsichtlich seiner Reactionen von dem fixen nicht unterschieden; daß beide den Quecksilbersublimat mit

Ammoniak. Reactionen.

verschiedener Farbe präcipitiren, erwähnte zuerst Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666); nachher machte Boyle in mehreren seiner Abhandlungen wieder darauf aufmerksam. — Der weißen Nebel, durch welche sich das Ammoniak zu erkennen giebt, wenn man eine Säure nahe bringt, erwähnt zuerst Kunkel in seinen Anmerkungen von den Principiis chymicis (1677); omne acidum applicatum spiritui volatili, constituit fumum, sagt er. Auf dieselbe Erscheinung machten dann Boyle in seiner Natural history of human blood (1684), St. F. Geoffroy (1713), Fr. Hoffmann (1722) u. A. wieder aufmerksam.

Vorkommen und Bildung.

Zu dem schon im Vorhergehenden über das Vorkommen und die Bildung des flüchtigen Laugensalzes Mitgetheilten ist noch Folgendes nachzutragen. Das Vorkommen desselben in Pflanzen nahm zuerst Sylvius de le Boë am Löffelkraut u. a. wahr; daß Eisenrost, der sich langsam aus feuchter Eisenfeile bildet, solches enthält, fand zuerst Bourdelin 1683.

Entdeckung des Ammoniakgases.

Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks (1727), daß Salmiak und Kalk, in einer mit Wasser gesperrten pneumatischen Geräthschaft erhitzt, nicht nur keine Luft entwickeln, sondern daß nachher eine beträchtliche Menge Wasser in den Apparat eindringt. Priestley machte denselben Versuch, nahm das Quecksilber als sperrende Flüssigkeit, und entdeckte das Ammoniakgas. Er beschrieb es zuerst 1774 in seinen Experiments and Observations on different Kinds of Air, und nannte es alcaline air.

Constitution.

Ueber die Constitution des flüchtigen Laugensalzes wurde lange nichts Bestimmtes geäußert. Noch im 17. Jahrhundert glaubten mehrere Chemiker, es sei nur eine Abart des fixen Alkali's, und könne aus diesem dargestellt werden; so wollte Cadet 1763 aus fixem Alkali durch Destillation mit salpetersaurem Quecksilber und Weingeist flüchtiges hervorgebracht haben, und Macquer spricht in seinem Dictionnaire de Chymie noch 1778 ganz bestimmt aus, diese Verwandlung trete bei der Destillation des fixen Alkali's mit fetten Materien ein.

Nach der Entdeckung des Ammoniakgases sah man ein, daß jede Ansicht über die Constitution des flüchtigen Laugensalzes sich auf die Untersuchung dieses Gases stützen müsse (wie dieses Macquer zuerst richtig bemerkte), und die Bestandtheile desselben wurden jetzt bald erkannt. Priestley bemerkte schon, bald nachdem er dieses Gas zuerst dargestellt hatte, daß es unter dem Einflusse fortgesetzt hindurchschlagender elektrischer Funken sein Volum bedeutend vergrößert, und daß dabei ein brennbares Gas auftritt.

Ammoniak. Constitution.

Scheele sprach 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer die Ansicht aus, das flüchtige Alkali bestehe aus Stickstoff und Phlogiston, wie er durch die Untersuchung des Knallgoldes gefunden zu haben glaubte, wo die Explosion auf der Verbindung des Phlogistons aus dem flüchtigen Alkali mit dem Sauerstoff der Wärme und auf dem Freiwerden des Stickgases beruhe. So viel ging mit Sicherheit aus Scheele's Versuchen hervor, daß Stickgas in dem Ammoniak enthalten ist; daß Phlogiston in großer Menge im Wasserstoffgas enthalten sei, glaubte er zwar, allein er hielt beide doch nicht für identische Körper. Die wahre Zusammensetzung des flüchtigen Alkali's bewies Berthollet 1785, indem er die von Priestley gemachte Entdeckung weiter verfolgte. Er zeigte, daß die von diesem beobachtete Volumsvergrößerung durch Elektricität auf einer Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile beruht; er bestimmte diese qualitativ und quantitativ, und glaubte in dem zersetzten Gasgemenge 0,725 Volumtheile Wasserstoff auf 0,275 Stickstoff (richtig 0,75 auf 0,25), oder 0,193 Gewichtstheile Wasserstoff auf 0,807 Stickstoff (richtig 0,177 auf 0,823) zu finden. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die Zahlenresultate verbessert in England durch Austin (1788), H. Davy (1800) und W. Henry (1809), in Frankreich durch Amédée Berthollet (1808).

Die Arbeiten der letzteren beiden Gelehrten hatten ein besonderes Interesse, weil zu der Zeit, wo sie angestellt wurden, die bisher nicht in Zweifel gezogenen Ansichten über die Zusammensetzung des Ammoniaks plötzlich bestritten wurden. Der ältere Berthollet hatte ebenso wenig, wie die zunächst nach ihm das Ammoniak untersuchenden Chemiker, Sauerstoff in seiner Zusammensetzung gefunden; H. Davy aber, welcher gegen das Ende des Jahrs 1807 den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien entdeckte, kündigte damals zugleich an, das Ammoniakgas enthalte gleichfalls Sauerstoff. Zu diesem Schlusse kam er durch Versuche, wonach Eisen in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und Kohlensäure bilde. Amédée Berthollet widerlegte dies im Frühjahre 1808 (ebenso Henry 1809). Da entdeckte Seebeck *)

---

*) Thomas Johann Seebeck war zu Reval 1770 geboren. Er studirte Medicin zu Berlin und Göttingen, privatisirte seit 1795 zu Baireuth, seit 1802 zu Jena und seit 1812 zu Nürnberg, und folgte 1818 einem Rufe als Akademiker nach Berlin, wo er 1831 starb. Seine hauptsächlichsten Arbeiten waren der Physik zugewandt, wo er namentlich für die Optik wichtige Erfahrungen gemacht und die Thermoelektricität 1821 entdeckt hat.

Ammoniak. Constitution.

in Jena (im Anfange des Jahres 1808), daß ein Ammoniaksalz, und gleichzeitig Berzelius und Pontin in Stockholm (im Mai), daß wässeriges Ammoniak mit Quecksilber in Berührung unter dem Einflusse der galvanischen Elektricität ein eigenthümliches Amalgam bildet. Auf die Mittheilung hin, welche Berzelius hiervon an H. Davy machte, wiederholte dieser den Versuch, und stellte aus Ammoniaksalzen mittelst des Galvanismus und zuerst mittelst Kaliums Amalgam dar (Juni 1808). Berzelius und Davy schlossen, daß das Ammoniak, wie die anderen Alkalien, hierbei reducirt werde, und also Sauerstoff enthalte; Davy hauptsächlich auch deßhalb, weil das neue Metall im Amalgam Sauerstoff absorbire, wenn es sich in Ammoniak verwandle; er erhielt zwar bei der Destillation des Amalgams bei Abschluß der Luft stets Ammoniak und Wasserstoff, was er aber davon ableitete, daß eine geringe Menge Feuchtigkeit in dem Apparat hierbei zersetzt werde. Gay-Lussac und Thénard wiederholten (September 1809) gleichfalls diese Versuche, und sprachen sich bestimmt dafür aus, daß die Metallisirung des Ammoniaks nicht auf einer Desoxydation, sondern auf einer Verbindung mit Wasserstoff beruhe. Es ist interessant, wie richtige Wahrnehmungen auf beiden Seiten zu unrichtigen Schlüssen verleiteten; Davy hatte richtig erkannt, daß das Kali durch Reduction zu einem amalgamirbaren Metalle wird, und trug diese Ansicht auch auf das Ammoniak über. Gay-Lussac und Thénard erkannten, daß das Ammoniak bei der Amalgambildung Wasserstoff aufnimmt, und sahen hierin eine Stütze für die Ansicht, auch das Kali verbinde sich bei der Metallisirung mit Wasserstoff. — Gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansichten über das Ammonium-Amalgam replicirten Davy und Berzelius; Letzterer berief sich hauptsächlich auf die Analogie des Ammoniaks mit Kali und Natron, und schrieb gleichfalls die Wasserstoffentwicklung bei der Zersetzung des Amalgams der Zerlegung von Wasser zu.

Mehrere Aufsätze über diesen Gegenstand wurden von den verschiedenen Seiten gewechselt, ohne daß sogleich eine Vereinigung erfolgt wäre. Begnügen wir uns hier, die haupsächlichsten der Ansichten kurz anzugeben, welche Berzelius und Davy über die Natur des Ammoniaks damals aufstellten. H. Davy äußerte schon 1809, möglicher Weise könne der Wasserstoff das erste, das Ammoniak das zweite und der Stickstoff das dritte Oxyd desselben Metalls sein. Berzelius stellte 1810 die Ansicht auf, daß in dem Ammoniak gegen 50 Procent Sauerstoff enthalten sein müßten, wobei er sich

Ammoniak. Constitution.

auf das damals entdeckte Gesetz über das constante Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis in neutralen Salzen stützte. Und da die Analyse das Ammoniak nur in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt, so nahm er an, in diesen sei Sauerstoffgas enthalten; 100 Gewichtstheile eines gewissen metallischen Körpers, des Ammoniums, sollten mit 11,035 Gewichtstheilen Sauerstoff den Wasserstoff, mit der 8fachen Menge das Ammoniak, mit der 12fachen Menge den Stickstoff, mit der 24fachen Menge das Stickoxydul u. s. f. bilden. Später schrieb Berzelius, die chemische Einfachheit des Wasserstoffs zugestehend, dem Ammoniak in der Art einen Sauerstoffgehalt zu, daß er den Stickstoff als ein Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, betrachtete. Hiernach bestände der Stickstoff aus gleichen Aequivalenten Nitricum und Sauerstoff, und das Ammoniak, in welchem die Elemente des Stickstoffs mit Wasserstoff vereinigt sind, enthielte also Sauerstoff in demselben Verhältniß, wie die anderen Basen. Diese Hypothese legte Berzelius namentlich noch 1819 in seiner Berechnung der chemischen Proportionen der Ammoniakverbindungen zu Grunde, trat indeß zuletzt, noch um 1820, der inzwischen zur herrschenden gewordenen Ansicht bei, wonach der Stickstoff einfach und das Ammoniak also sauerstofffrei ist, und suchte nun die Analogie des Ammoniaks mit den anderen Alkalien auf die Grundlage hin durchzuführen, daß in den Verbindungen des erstern mit Sauerstoffsäuren stets Wasser enthalten sei, was er so erklärte, daß das Ammoniak mit dem Wasserstoff des Wassers eine metallähnliche Verbindung bilde, die durch den Sauerstoff des Wassers zu einem Oxyd werde.

Diese Erklärung ist bekannt, ebenso daß die metallähnliche Verbindung des Ammoniaks mit dem Wasserstoff jetzt als Ammonium bezeichnet wird. Hier ist nur noch zu erwähnen, daß jene Erklärung schon vorher angedeutet, und daß der Name Ammonium früher in ganz anderem Sinne gebraucht wurde, indem man zwar stets darunter den im Ammoniumamalgame mit Quecksilber verbundenen Körper verstand, aber dem Worte den Begriff sehr verschiedenartiger Zusammensetzungen unterlegte. Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, daß Ammonium 1808 bei Davy desoxydirtes Ammoniak bedeutete, und ebenso bei Berzelius 1810 und in den zunächst folgenden Jahren, wie denn in seiner ersten Abhandlung über die chemische Nomenclatur das Ammonium als Radical des Wasserstoffs und des Stickstoffs genannt wird. — Die Idee, daß das Ammoniak mit Wasser verbun=

Ammoniak. Constitution.

den als das Oxyd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten sei, stellte Ampère 1816 auf; er meinte richtig, das Ammoniak sei den anderen Alkalien vergleichbar, wenn sich 1 Volum des ersteren Gases mit ½ Volum Wasserdampf (1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Aequivalent Wasser) vereinigt habe. Hiergegen schien zu streiten, daß Mitscherlich 1820 angab, 1 Aequivalent Kali werde in isomorphen Salzen durch 1 Aequivalent Ammoniak vertreten, wenn dieses mit 2 Aequivalenten Wasser verbunden sei, was sich indeß bald berichtigte.

Salpetersaures u. schwefelsaures Ammoniak.

Die neueren Ansichten über die Constitution des Ammoniaks, ebenso die der Gegenwart ganz angehörigen Untersuchungen über die sogenannten wasserfreien Ammoniaksalze, können hier nicht besprochen werden. Hinsichtlich der anderen Ammoniaksalze erwähne ich hier noch kurz des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks; das erstere finde ich zuerst von Libavius gekannt; in seiner Alchymia (1595) meint dieser, (unreines) Vitriolöl gebe bei dem Abdampfen Krystalle, und setzt hinzu: Compendiosior ratio est per spiritum urinae. Hic enim affusus oleo vitrioli, id figit in crystallos vel etiam pulverem, instar alcali. Nachher beschrieb wieder dieses Salz, und zuerst das salpetersaure Ammoniak, Glauber (in seiner Pharmacopoea spagyrica, 1667, und den Nachträgen dazu). Von ihm hieß das erstere Salz noch lange Sal ammoniacum secretum Glauberi; das letztere wurde als Nitrum flammans bezeichnet. Glauber bereitete beide Salze durch Vermischung der Säuren mit flüchtigem Alkali. Das schwefelsaure Salz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu einem viel gebrauchten Arzneimittel, und man gab damals noch andere Bereitungsweisen dafür an, so z. B. schwefelsaure Metallsalze durch Ammoniak zu zersetzen und die Flüssigkeit abzudampfen, welche Vorschrift sich bald nach Glauber's Entdeckung des Salzes in mehreren Arzneibüchern findet. —

Schwefelammonium.

Die verschiedenen Verbindungen von Schwefel mit Ammonium sind erst seit Kurzem bekannt; ich will hier nur die Angaben aus älterer Zeit zusammenstellen, welche auf die Darstellung und Eigenschaften hierher gehöriger Präparate gehen. Die Bereitung solcher Verbindungen läßt sich bis in das 15. Jahrhundert zurück verfolgen. Basilius Valentinus spricht bereits mehrmals von der Destillation des Schwefels mit Kalk und Salmiak. In der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Ein blutroth Oel wird aus Spießglas, lebendigem Kalk, Salarmoniaco und gemeinem Schwefel gemacht«, und in den Schlußreden:

Schwefel-ammonium.

»Vom grauen (Schwefel-) Pulver und calce viva ana ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Oel, das da figirt und gradirt.« Nach Basilius ist dieses Oel auch gut zum Tingiren der Metalle; ob er damit eine Metallverwandlung oder Metallfärbung gemeint hat, lasse ich dahingestellt sein. Im Anfange des 17. Jahrhunderts kannte dieselbe Bereitungsmethode Beguin, welcher ihrer in seinem Tirocinium chymicum (erschien zuerst 1608) erwähnt; er nannte das entstehende Product oleum sulphuris, von Anderen wurde es nach ihm spiritus fumans sulphuratus oder spiritus sulphuris volatilis Beguini genannt. Dieses Schwefelpräparat kannten auch van Helmont und Boyle; der Letztere erwähnt in seinen Experiments and Considerations touching colours (1663) der Dämpfe, welche dasselbe ausstößt, und welche Blei- und Silberlösungen schwärzen. — Boyle bezeichnete diesen Körper als a volatile tincture of sulphur; von den späteren Chemikern wurde derselbe nach Boyle auch spiritus fumans Boylei genannt. Fr. Hoffmann wandte das Präparat häufiger arzneilich an; von ihm trug es auch den Namen (besonders wenn es mit Weingeist versetzt war) tinctura sulphuris volatilis Fr. Hoffmanni. Hoffmann wußte auch (Observationum physico-chymicarum L. III, 1722), daß es mit Quecksilber auf nassem Wege Zinnober bildet.

Der Auflösung der Schwefelblumen in starkem Aetzammoniak erwähnt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732). Wegen der Aehnlichkeit der Wirkungen, welche dieses Präparat und die gemeine Schwefelleber auf Metalllösungen äußern, wurde ersteres in dem vorigen Jahrhundert gewöhnlich als flüchtige Schwefelleber bezeichnet. Reiner stellte dasselbe durch Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak zuerst Kirwan dar (1786). Eine Vergleichung der so entstandenen Verbindung mit der nach der ältern Methode bereiteten und genauere Versuche über die Wirkung der erstern auf Metallsolutionen stellte Berthollet 1796 an.

Ueber andere Verbindungen des Stickstoffs, als die eben durchgegangenen, kann ich hier nicht ausführlicher handeln, da die Entdeckung derselben meist in die neuere Zeit fällt und die Berichterstattung über sie deßhalb weniger dem hier hauptsächlich vorgesteckten Zwecke dient: die Kenntnisse und Ansichten der früheren Chemiker mit den jetzigen zu vergleichen.

Wasser; Wasserstoff.

Einleitung.

Quum inter omnia corpora, quae homines quotidie conspiciunt, aqua communissima habeatur omnium, eaque sensibus assiduo explorari, atque ad pleraque opera adhiberi soleat, evenit, ut putaverit unusquisque, se ejus naturam penitus perspexisse. Illi vero, qui sollicita cum cura ingenium illius intelligere sategerunt, vix invenere ullam rem, in rebus naturalibus, quae difficilius cognoscitur. So leitete Boerhave 1732 die Betrachtung des Wassers in seinen Elementis chemiae ein, an der Genauigkeit der damaligen, über tausend Jahre bereits als richtig anerkannten, Meinungen über das Wasser zweifelnd. Und in der That hat die Chemie keinen andern Körper aufzuweisen, hinsichtlich dessen die Ansichten gleich lange Zeit hindurch ganz unbestritten waren, und doch plötzlich als irrig erkannt wurden.

Als Element galt das Wasser seit den ältesten Zeiten bis vor wenigen Jahren; kaum vierzig Jahre sind es, daß man noch die chemische Einfachheit des Wassers zu vertheidigen suchte. In der mosaischen Schöpfungsgeschichte wird des Wassers als einer der ersten Stoffe, die geschaffen wurden, erwähnt; bei den Indiern und Aegyptern wird in frühester Zeit bereits das Wasser als der Grundstoff aller oder der meisten anderen Körper angesehen; bei den Griechen vertheidigte Thales (um 600 vor Chr.) die Ansicht, das Wasser sei das einzige wahre Element, nur aus ihm haben sich alle anderen Körper gebildet, die Pflanzen und die Thiere verdanken ihm ihre Entstehung. Als eins der Elemente wurde das Wasser auch von Aristoteles angesehen, und während mehr als tausend Jahren herrschte diese Lehre. Nichts über allmälige Bekanntwerdung dieses Körpers haben wir also zu berichten, ehe wir zu der Untersuchung übergehen, wie man

die Zusammengesetztheit des Wassers erkannte (die Unterscheidung und Untersuchung der Mineralwasser haben wir schon im II. Theil, Seite 50 ff. besprochen); wohl aber ist hier Einiges noch vorauszuschicken, was die lange behauptete Verwandlung des Wassers in andere als elementare betrachtete Stoffe angeht.

Zweierlei Ansichten wurden hier lange geltend zu machen gesucht: das Wasser könne sich in gemeine Luft verwandeln, und: es könne zu Erde werden. — Ueber die erstere dieser Ansichten haben wir bereits im Vorhergehenden, Seite 188 f., berichtet, über die letztere ist hier vollständiger zu handeln.

Verwandlung des Wassers in Erde.

Die Philosophen der frühesten Zeit, an deren Ansichten wir eben erinnerten, nahmen bereits an, aus dem Wasser könne sich durch Verdichtung erdige (feste) Materie bilden. Als ein aus Wasser gebildeter Körper wird bald der Bergkrystall genannt. Diodor (um 30 v. Chr.) äußert sich schon, der Bergkrystall entstehe aus dem reinsten Wasser, nicht durch Kälte, sondern durch die Einwirkung himmlischen Feuers. Auf eine solche Ansicht über die Entstehung dieses Steins aus Wasser deutet auch der Name κρύσταλλος (Eis) hin, mit welchem ihn die Griechen belegten. Doch wird bald auch die mit dieser Benennung mehr übereinstimmende Meinung ausgesprochen, der Krystall entstehe aus dem Wasser nicht durch Wärme, sondern durch lange andauernde Kälte. So sagt Plinius, nachdem er von festen Körpern gesprochen hat, welche seiner Meinung nach aus Feuchtigkeit durch Wärme entstanden sind: Contraria huic causa crystallum facit, gelu vehementiore concreto. Non aliubi certe reperitur quam ubi maxime hibernae nives rigent, glaciemque esse certum est; unde et nomen Graeci dedere. Ebenso äußert sich der jüngere Seneca und mehrere Andere jener Zeit, und dieselbe Ansicht berichtet uns Isidorus aus dem 7. Jahrhundert. Agricola im 16. Jahrhundert bekämpfte erst diesen Irrthum; in seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum meint er, wenn der Krystall auf diese Art aus Wasser entstehe, so müsse er leichter sein als Wasser, wie ja auch das Eis auf diesem schwimme; und er bestreitet allgemein, daß aus reinem Wasser ohne einen Zusatz irgendwie eine steinige Materie entstehen könne: Satis intelligimus, ex sola aqua non gigni lapidem ullum. Und im 17. Jahrhundert meint Becher in seiner Physica subterranea (1669): Falsum

Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei.

Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei.

est, ex glacie crystallos generari, quandoquidem etiam in locis generentur, ubi nec magna nec continua glacies observatur.

Die Ansicht, daß das Wasser sich durch Kälte zu steinigen oder erdigen Körpern verdichten lasse, kommt seit jener Zeit seltener vor, und die Gelehrten, welche noch den Quarz für irgendwie krystallisirtes reines Wasser halten (Boyle, Bartholin, Henkel, Leibnitz u. A. thaten es noch), äußern sich nicht genau, wie ihrer Meinung nach diese Umwandlung vor sich ging. Dagegen gewinnen andere Ideen über eine solche Verwandlung des Wassers Bestand; es wird behauptet, das Wasser lasse sich durch gewisse chemische Mittel zu Stein machen, oder es werde durch Wärme zu Erde, oder durch die Lebenskraft der Vegetabilien.

Ueber die alchemistische Verwandlung des Wassers zu Stein.

Ueber die geheime chemische Verwandlung des Wassers in Stein, deren nur einige alchemistische Schwärmer erwähnen, habe ich hier nur wenig anzugeben. Im 17. Jahrhundert glaubten viele Alchemisten daran; Joh. Chr. Orschall, ein hessischer Bergbeamter, welcher 1684 eine Schrift über den Cassius'schen Goldpurpur unter dem Titel Sol sine veste schrieb, erzählt darin eine solche Transmutation, die um's Jahr 1672 in Hamburg vorgekommen sei, wo ein unbekannter Mensch vor einer ansehnlichen Gesellschaft in einem Wirthshause ein Glas Brunnenwasser durch Zusatz einer kleinen Menge einer unbekannter Substanz in harten Krystall verwandelt habe. Noch im vorigen Jahrhundert fanden solche Geschichten Gläubige. Ein großer Apostel des Rosenkreuzerthums, Hofrath Schmid aus Jena, verwandelte 1754 vor den Augen des Apothekers Cappel in Kopenhagen ein Weinglas voll Wasser mittelst weniger Tropfen einer mitgebrachten Flüssigkeit in Krystall; das Wasser condensirte sich dabei in einen kleinern Raum und der entstehende Stein gab Funken am Stahl. Die Wahrheit dieser Geschichte glaubte Professor Kratzenstein in Kopenhagen noch 1783 und 1784 ausdrücklich verbürgen zu können.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Verlassen wir diese Schwindeleien und gehen zu der Betrachtung über, wie sich die Ansicht entwickelte und berichtigte, das Wasser werde durch Hitze in Erde umgewandelt.

Boyle.

Man findet dies zuerst in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts ausgesprochen, fast gleichzeitig von Boyle und von Borrichius. Boyle berichtet in seinen Experiments and Observations touching the origin of qualities and forms (1664) nach eigenen und fremden Versuchen, aus einer Unze reinen Wassers lassen sich durch fortgesetztes Destilliren sechs

Drachmen einer weißen, leichten, geschmacklosen und in Wasser unlöslichen Erde gewinnen. Boyle'n schien somit die Verwandlung von Wasser in Erde ziemlich erwiesen; doch äußerte er noch Zweifel, die er nicht wohl heben konnte, weil ihm ein großer Theil der bei der langwierigen Operation erhaltenen Erde verloren gegangen war. Ein Freund hatte ihn zwar versichert, das Glasgefäß, worin man diese Verwandlung vornehme, werde dabei nicht angegriffen, aber Boyle stellte sich doch die Frage, ob wohl ein Glas, worin man so Wasser in Erde verwandle, nachher noch gerade so viel wiege, wie ein leeres, in gleicher Wärme mit dem vorigen erhaltenes; eine Frage, die er nicht selbst löste, aber durch deren Beantwortung Lavoisier hundert Jahre später den Ungrund von Boyle's Glauben darthat.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Bestimmtere Folgerungen, als Boyle, zog aus ähnlichen Versuchen Olaus Borrichius*); er beschreibt in seiner Schrift: Hermetis, Aegyptiorum et Chemicorum sapientia ab Hermanni Conringii animadversionibus vindicata (vergl. Theil II, Seite 247 f.), 1674 folgende Versuche: 100 Pfund Schnee-, oder Regen-, oder Hagelwasser, in gläsernen Gefäßen verdampft, verwandelten sich in eine staubige Erde, die zum Theil aus Kochsalz zu bestehen schien. Er beruft sich auch auf Erfahrungen des Oxfordischen Arztes Edmund Dickinson, welcher gefunden habe, das Wasser gebe selbst nach hundertmaliger Destillation beim Verdampfen noch Erde. Borrichius behauptete, durch immer wiederholtes Destilliren könne man Wasser ganz und gar in eine feuerfeste, unschmackhafte Erde verwandeln.

Borrichius.

Diese Ansichten erhielten die Zustimmung der meisten Naturforscher; selbst Newton glaubte in seiner Optice (1701) an diese Verwandlung. Der erste, welcher sich dagegen aussprach, war Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732); auch er erhielt bei der Destillation von Regenwasser ein wenig Erde, leitete diese aber von dem feinen Staube ab,

Boerhave.

---

*) Olaus Borrichius, geboren 1626 zu Borchen auf Jütland (von welchem Orte er sich Borrichius nannte), gestorben 1690 als Professor der Philologie, Poesie, Chemie und Botanik zu Kopenhagen, war ein eifriger Vertheidiger der Alchemie und suchte namentlich das hohe Alter dieser Wissenschaft eifrig und mit großer Belesenheit, aber mit wenig Kritik, nachzuweisen. Außer dem obengenannten Werke erschienen noch von ihm: Dissertatio de ortu et progressu Chemiae (1668), und (erst nach seinem Tode): Conspectus scriptorum chemicorum (1697).

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

welcher stets sich in der Atmosphäre befinde und in den Gefäßen ablagere; um je öfter man die Destillation des Wassers aus neuen Gefäßen wiederhole, um so mehr Staub bringe man so in das Wasser. Boerhave glaubt wohl, daß das Wasser bei der Vereinigung mit anderen Körpern fest werden könne, aber daß die Elemente des Wassers ohne Zusatz eines andern Körpers nur durch Destillation sich in Erde verwandeln, sei bis dahin noch durch kein zuverlässiges Experiment bewiesen.

C. J. Geoffroy.

Die unrichtigere Meinung wurde indeß durch Boerhave's Urtheil nicht unterdrückt; schon 1738 behauptete C. J. Geoffroy in den Memoiren der Pariser Akademie wieder die Verwandlung des Wassers in Erde durch Destillation. Er destillirte dasselbe Wasser zwanzigmal, und ob er gleich sich stets neuer Glasgefäße bediente, bildete sich doch bei jeder Operation eine neue Menge eines erdigen Residuums. — Eller suchte 1746 in den Denkschriften der Berliner Akademie zu zeigen, nicht nur durch Destillation, sondern auch durch Reiben in einem gläsernen Mörser könne das Wasser in Erde verwandelt werden. In seinen »Anmerkungen über verschiedene Sätze und Erfahrungen des Hrn. Eller« erklärte Pott 1756 ganz richtig diese Erde für Abgeriebenes, und führte zum Beweise an, daß sie in heftigem Feuer wieder zu Glas schmelze; Eller's Replik (1757), daß sein Mörser und seine Keule vom härtesten Glas und sehr glatt seien, auch keine Spur von Abnutzung zeigten, schien indeß damals den Meisten befriedigend. Der Glaube an eine solche Verwandlung des Wassers in Erde wurde namentlich durch Marggraf's Autorität noch bestärkt, welcher 1751 und 1756 in den Denkschriften der Berliner Akademie Versuche publicirte, wonach das reinste natürliche und selbst das destillirte Wasser bei nochmaliger Destillation Erde absetze. Hundert Berliner Quart des reinsten Regenwassers lieferten ihm hundert Gran Kalkerde nebst etlichen Gran Salz- und Salpetersäure; hundert Quart Schneewasser hinterließen sechzig Gran Kalkerde, einige Gran Salzsäure und eine schwache Spur Salpetersäure. Aus dreizehnmal destillirtem Wasser erhielt er bei jeder neuen Destillation noch Erde, um so mehr, je stärkere Hitze er angewandt hatte; die erhaltene Erde bestand zur Hälfte aus Kalkerde, zur Hälfte aus Kieselerde. Den (von Boerhave gemachten) Einwurf, diese Erde komme von dem atmosphärischen Staube, suchte Marggraf zu widerlegen, indem er das Wasser in eine mit der Retorte hermetisch verbundene Vorlage überdestillirte, wo sich doch Erde bildete; auch behauptete er,

Eller.

Pott.

Marggraf.

diese Erde bilde sich, wenn man nur das Wasser in verschlossenen Glasgefäßen sehr anhaltend schüttele. Marggraf meinte, diese Erde bilde sich in ähnlicher Art aus dem Wasser, wie das Quecksilber bei dem Schütteln und ähnlichen Operationen ein schwarzes Pulver absetze. — So glaubte auch Leidenfrost bei seinen bekannten Versuchen über das Verhalten des Wassers auf erhitztem Metall (in seiner Dissertatio de aquae communis nonnullis qualitatibus, 1756) an eine solche Verwandlung, weil das Wasser nach seiner Verdampfung in einem eisernen Löffel stets Erde zurücklasse.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Leidenfrost.

Daß alle solche Versuche die Verwandlung des Wassers in Erde nicht beweisen, suchte 1767 vor der Pariser Akademie Le Roy darzuthun. Er meinte, die Erde sei nur dem Wasser aufgelöst beigemischt; ohne daß sie bei jedesmaliger Destillation neu entstehe, setze sich dabei immer nur ein Theil von ihr ab, während der größere Theil mit überdestillire; durch fortgesetzte Destillation könne man wohl die im Wasser enthaltene Menge Erde vermindern, aber nie gänzlich abscheiden, und deßhalb setze sich auch bei noch so oft wiederholter Destillation eine kleine Menge Erde ab.

Le Roy.

Zuerst zeigte den wahren Ursprung dieser Erde Lavoisier; seine Versuche über diesen Gegenstand sind in den Memoiren der Pariser Akademie für 1770 enthalten. Anstatt das Wasser oft wieder von Neuem zu destilliren, hielt es Lavoisier längere Zeit in einem verschlossenen Apparat (dem Pelican der Alchemisten) im Kochen, wo das verdampfende Wasser sich im obern Raume condensirte, und stets wieder nach unten floß, um von Neuem zu verdampfen. Etwas über drei Pfund Wasser ließ er hierin länger als ein Vierteljahr kochen; der Apparat hatte jetzt noch dasselbe Gewicht, wie vorher. Das Wasser enthielt jetzt 20,4 Gran Erde, das Glas des Gefäßes hatte hingegen um 17,4 Gran an Gewicht abgenommen. Lavoisier, diese Gewichtsverschiedenheit als einen Versuchsfehler erkennend, schloß aus dieser Beobachtung, das Wasser werde beim Sieden in Glasgefäßen nicht in Erde verwandelt, sondern die, welche sich nach dieser Operation darin finde, rühre von einer Auflösung des Glases her.

Lavoisier.

Dieser Schluß wurde indeß nicht von allen Chemikern als richtig anerkannt. Demachy suchte ihn durch Versuche zu entkräften, welche er 1774 in dem Journal de Physique mittheilte. In zwei mit den Hälsen zusammengeschmolzenen Retorten, deren eine er mit Wasser gefüllt hatte,

Demachy.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

destillirte er dieses herüber und hinüber; nach der sechzehnten Destillation hatte der Apparat an Gewicht abgenommen, was Demachy als auf einer Verwandlung von Wasser in Luft beruhend erklärte; es hatte sich Erde gebildet, und die Glasgefäße sollten an Gewicht nichts verloren haben. — Achard, welcher Versuche über denselben Gegenstand in dem Berliner Journal littéraire 1776 mittheilte, vermied den Gebrauch der Glasgefäße; er ließ Wasser auf einer reinen silbernen Platte verdampfen und erhielt Erde, deren Entstehung er jedoch lieber in einer Scheidung, als in einer Verwandlung suchen wollte. So kamen mehrere Versuche zusammen, welche viele Chemiker in ihren Ansichten über diese wichtige Frage unsicher machten.

Achard.

Scheele.

Scheele nahm deßhalb die Untersuchung derselben auf's Neue vor; die Resultate theilte er in der Vorrede zu seiner »Untersuchung von Luft und Feuer« (1777) mit. Er fand als Bestandtheile der bei dem Kochen des Wassers in Glasgefäßen entstehenden Erde Kieselerde und wenig Kalkerde, und außerdem, daß das Wasser Kali aufgelöst enthält; es waren also die Bestandtheile des Glases in dem Wasser enthalten; das Glasgefäß selbst war angegriffen. Er kam so zu demselben Schlusse, wie Lavoisier.

Wir wollen die späteren Discussionen über diesen Gegenstand, den man schon damals als abgeschlossen ansehen konnte, nur kurz betrachten.

Wallerius.

Fontana.

Dalberg.

Wallerius, welcher schon früher die Verwandlung des Wassers in Erde durch Erhitzen oder Reiben behauptet hatte, griff Lavoisier's und Scheele's Versuche an. Fontana betrachtete noch 1779 die Frage als unentschieden, und behauptete dabei, wenn Wasser in verschlossenen Gefäßen erhitzt werde, so würden diese schwerer; 1782 jedoch erklärte er sich entschieden gegen die ältere Ansicht. Vollständig erledigt wurde der Gegenstand durch die Versuche, welche Carl von Dalberg (»Neue chemische Versuche, um die Aufgabe aufzulösen, ob sich das Wasser in Erde verwandeln lasse«, 1783) anstellen ließ. Er ließ 50,000 Tropfen Wasser auf erhitzten silbernen Platten verdunsten, und es fand sich, daß dabei keine Erde entsteht, sondern nur die allenfalls im Wasser schon enthaltene abgesetzt wird.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation.

So vieler Anstrengungen bedurfte es, eine Ansicht zu widerlegen, welche von den ausgezeichnetsten Chemikern lange behauptet worden war. Gleich viele Untersuchungen wurden darüber angestellt, inwiefern die Lebenskraft, und namentlich die der Vegetabilien, Wasser in Erde verwandeln könne.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation.

Kann gleich diese Frage jetzt vielleicht als entschieden angesehen werden, so sind doch die letzten Untersuchungen darüber noch so neu, daß sie hier nicht besprochen werden dürfen. Nur über die älteren Versuche will ich hier Einiges kurz mittheilen.

So alt die Behauptung ist, Wasser bilde die erdigen Bestandtheile der Pflanzen (wenn man des Thales Lehre, daß die Pflanzen nur verdichtetes Wasser seien, so deuten will), so spät folgten erst die Versuche, sie auf experimentalem Wege zu beweisen. Van Helmont war, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, der Erste; seinen Hauptversuch habe ich bereits (im I. Theil, Seite 120) mitgetheilt. Ihm folgte Boyle, welcher in seinem Chemista scepticus (1661) Beobachtungen an Pflanzen mittheilt, deren erdige Bestandtheile bei dem Wachsen an Gewicht zunahmen, ohne daß die Erde, worin sie standen, an Gewicht verlor; auch er entschied sich, das Wasser, womit sie begossen wurden, habe sich in Erde verwandelt. Ebenso urtheilte Eller in den Denkschriften der Berliner Akademie für 1746 (er ließ Pflanzen in reinem Wasser wachsen); ebenso Bonnet, Duhamel, Wallerius und viele andere Naturforscher des 18. Jahrhunderts, wie des jetzigen. — Diese Art der Verwandlung wurde weniger als eine chemische betrachtet, und wir wollen uns mit der Aufzählung der späteren Beobachter nicht aufhalten; der Glaube an sie wurde erschüttert, als dargethan wurde, das Wasser sei durch chemische Mittel nicht in Erde zu verwandeln. Dieses aber zeigten die eben angegebenen Untersuchungen Lavoisier's, Scheele's und Dalberg's; noch mehr wurde man von dieser Wahrheit überzeugt, als man die Zusammensetzung des Wassers richtig kennen lernte.

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers.

Das Wasser wurde bis zu 1781 allgemein als ein einfacher Körper angesehen; man kannte keine Bestandtheile desselben. Wenn einige Stellen aus früheren Schriftstellern hiergegen zu streiten scheinen, so beruht dies auf dem Unterschiede, den man zwischen einfachen (unzerlegten) Körpern und Elementen gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu machen versuchte; Boyle z. B., ob er gleich Bestandtheile des Wassers nicht kennt, zweifelt doch in seinem Chemista scepticus (1661), ob es wirklich ein Element zu nennen sei, da er unter den Elementen unverwandelbare Körper verstanden wissen wollte, und das Wasser doch in Erde verwandelbar sei. In gleichem Sinne, und zudem gewöhnliches (unreines) Wasser

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers.

mit reinem verwechselnd, meint Becher in seiner Schrift de minera arenaria perpetua (1680): Aqua pro elemento vel simplici corpore non habenda est, sicuti Robertus Boyle recte docet, sed mixtum ens esse reputandum est, quod multum de terra aliqua, quae terreae et salsae naturae est, in se contineat, sicuti universum mare, maxima sc. pars mundi, evincit. Diese Aeußerungen beweisen also nichts dagegen, daß das Wasser stets als ein chemisch einfacher Körper galt, und die summa simplicitas, welche ihm Boerhave im Einklange mit den früheren Chemikern ausdrücklich zuschrieb, wurde von allen Späteren bis zu 1781 ebenso einstimmig anerkannt. Ganz bestimmt nennt es Macquer noch 1778 einen chemisch unzerlegbaren Körper, der deßhalb den Elementen zuzuzählen sei.

Zu der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers leitete der synthetische Weg, die Verbrennung des Wasserstoffs. Die früheren Wahrnehmungen über diesen Körper müssen wir hier einschalten.

Wasserstoff. Erkenntniß seiner Eigenschaften.

Die älteren Alchemisten scheinen keine Kenntniß von diesem Gas gehabt zu haben; noch Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert, welcher wiederholt die Auflösung des Eisens in Schwefelsäure beschreibt, gedenkt nicht mit einem Worte der dabei sich entwickelnden Luftart. Paracelsus in dem folgenden Jahrhunderte machte zuerst darauf aufmerksam; seine Archidoxa enthalten die Beschreibung, wie sich Eisen in verdünntem Vitriolöl auflöst, mit der Bemerkung: »Luft erhebt sich und bricht herfür gleichwie ein Wind«. Auf die Entzündbarkeit und den übeln Geruch der hier entstehenden Luft machte in dem Anfang des 17. Jahrhunderts Turquet de Mayerne in seiner Pharmacopoea aufmerksam; die Entzündbarkeit der aus Eisen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnden Luft besprach auch Boyle in seinen New Experiments touching the relation between Flame and Air (1672), in seiner General History of the Air (1692) u. a. Doch wurde diese Eigenschaft wenig beachtet; Mayow, welcher Wasserstoffgas entwickelte (vergl. Seite 181), erwähnt dieser Eigenthümlichkeit nicht; Becher, der dasselbe Gas gekannt zu haben scheint, ebenso wenig. N. Lemery sagt nichts davon in den ersten Ausgaben seines Cours de Chymie; erst 1700 schenkte er dieser Eigenschaft Aufmerksamkeit, wo er durch Versuche mit dem brennbaren Gas, die er vor den Augen der Pariser Akademie anstellte, eine Erklärung für den Donner

Wasserstoff. Erkenntniß seiner Eigenschaften.

geben wollte. Seine Beschreibung ist ausführlicher, als irgend eine vor ihm gegebene; er sagt (in den Memoiren der Akademie für 1700): J'ai mis dans un matras de moyenne capacité et dont le cou avait été coupé, trois onces de bon esprit de vitriol, et douze onces d'eau commune; j'ai fait un peu chauffer le mélange, et j'y ai jeté en plusieurs réprises une once ou une once et demie de limaille de fer; il s'est fait une ébullition et des vapeurs blanches; j'ai presenté une bougie allumée à l'embouchure du matras; cette vapeur a pris feu, et en même temps a fait une fulmination violente et éclatante; j'en ai encore approché la bougie allumée plusieurs fois, et il s'est fait des fulminations semblables à la première, pendant lesquelles le matras s'est trouvé assez souvent rempli d'une flâme qui a pénétré et circulé jusqu'au fond de la liqueur, et quelque fois la flâme a duré un espace de temps assez considérable au cou du matras*).

Lemery bemerkte noch, daß die Salzsäure dieselbe Wirkung thue, wie die Schwefelsäure, daß aber die Salpetersäure zu diesen Versuchen nicht anwendbar sei.

Wenig wurde zu der Kenntniß des Wasserstoffs in der nächsten Zeit beigetragen. Seine detonirende Eigenschaft, wie sie Lemery bemerkt hatte, kannte auch Kunkel, welcher in seinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) bei Gelegenheit der Bereitung des Eisenvitriols darüber spricht; auch Stahl nimmt in seiner Schrift »von dem sogenannten sulphure« (1718) darauf Bezug. Erst Cavendish fügte Neues zu der Erkenntniß dieses Gases. In seinen Experiments on factitious Air zeigte er (1766), daß das Wasserstoffgas, welches er inflammable air nannte, eine eigenthümliche Luftart sei; daß dieselbe Luftart entsteht, wenn man Eisen, oder Zinn, oder Zink in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst; daß die verschiedenen Metalle verschieden viel von dieser Luftart geben, nach seinen Bestimmungen Eisen $1/_{22}$ (richtig $1/_{28}$), Zink $1/_{24}$ (richtig $1/_{32}$), Zinn $1/_{44}$ (richtig $1/_{59}$) seines Gewichts. Das spec. Gewicht des Gases bestimmte er zu $1/_{11}$ (richtiger $1/_{14}$) von dem der gemeinen Luft. Auf

*) Die so hervorgebrachte Flamme heißt bei den Chemikern des 18. Jahrhunderts manchmal lumen philosophicum. — Den Ton, welchen eine solche Flamme in einem darüber gestürzten Glaskolben hervorbringt und der einer passenden Vorrichtung den Namen der chemischen Harmonika geben ließ, bemerkte zuerst Higgins 1777.

Wasserstoff.

seine anderen Wahrnehmungen und Ansichten werde ich gleich zurückkommen.

Bald nach Cavendish entdeckte man noch mehrere Bereitungsarten des Wasserstoffgases. De Lassone und Scheele entdeckten gleichzeitig, daß das Zink auch bei seiner Auflösung in ätzendem flüchtigen oder fixen Alkali solche entzündliche Luft entwickle; die Versuche des Erstern sind in den Memoiren der Pariser Akademie für 1776, die des Letztern in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) beschrieben.

Daß das Wasserstoffgas bei Mischung mit Luft durch den kleinsten elektrischen Funken entzündet wird, entdeckte Volta 1777. — Daß der unangenehme Geruch, den man meist an ihm wahrnimmt, ihm wesentlich zukomme, glaubte noch Fourcroy 1801 in seinem Système des connaissances chymiques.

Benennungen.

Ehe ich zu der Betrachtung der Ansichten übergehe, welche man über das Wasserstoffgas hegte, will ich die Benennungen desselben kurz anführen. Man bediente sich im 18. Jahrhundert des schon von van Helmont für alle entzündlichen Luftarten gebrauchten Namens Gas pingue; Cavendish's Bezeichnung inflammable air ging übersetzt in alle Sprachen über; die Benennung Hydrogen oder Wasserstoff datirt von 1787, wo sie in der antiphlogistischen Nomenclatur aufgestellt wurde.

Verwechselung des Wasserstoffs mit anderen entzündlichen Gasen.

Die letzte Benennung ist die einzige, welche später zur Bezeichnung des reinen Wasserstoffs diente; alle früheren Namen, und im Anfang selbst die Bezeichnung Hydrogen bei Einigen, gingen auf alle entzündlichen Luftarten. Man hielt diese alle für nicht wesentlich verschieden; neben die Luft aus Eisen oder Zink und Säure stellte man die entzündliche Luft, welche bei der Destillation organischer Substanzen entweicht, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, das Kohlenoxydgas, den Dampf des Aethers, Salpeteräthers u. s. f. Man glaubte, es gebe nur Eine entzündliche Luft; diese könne zwar mit verschiedenen anderen Substanzen verunreinigt sein, aber in jeder entzündlichen Luft müsse das reine brennbare Gas, unser Wasserstoff, enthalten sein. So sagt Fourcroy noch 1793 in seinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie: Il en est, à la verité, quelques-uns qui pensent qu'il y en a réellement plusieurs espèces (d'air inflammable); tels sont, suivant eux, le gaz inflammable obtenu du fer et du zink par l'eau, qui brule en rouge et détonne avec l'air vital; celui que Lasonne a retiré du bleu de Prusse, de la réduction des fleurs de zink

par le charbon, qui brule sans détonner avec l'air; le gaz inflammable des marais, qui brule en bleu et ne détonne pas; celui que l'on obtient de la distillation des matières organiques, et qui ressemble au gaz des marais. Mais une analyse exacte nous a prouvé que ces deux derniers sont des composées de véritable gaz hydrogène pur détonnant avec du gaz azote et de l'acide carbonique en différentes proportions, et nous étions portés à croire, avec l'illustre Macquer, en 1782, qu'il n'y a qu'un être de cette espèce susceptible de plusieures modifications par ses combinaisons avec différentes substances. Les travaux d'un grand nombre de physiciens ont confirmé cette opinion. — Je crois donc qu'on peut regarder comme démontré aujourd'hui, qu'il n'y a qu'un seul espèce de gaz inflammable provenant toujours de la décomposition de l'eau, la reformant par son union avec l'air vital; en un mot, qu'il n'existe dans ce genre que le gaz hydrogène présentant plus ou moins d'inflammabilité et des couleurs diverses dans sa combustion, suivant qu'il est mêlé ou combiné avec différens autres corps.

Bei der speciellen Geschichte mehrerer brennbaren Gase werde ich auf solche Verwechselungen zurückkommen. Eine Trennung derselben von dem reinen Wasserstoffgas wurde dadurch vorbereitet, daß man die Eigenschaft des letztern kennen lernte, bei dem Verbrennen reines Wasser zu geben. Was nur dieses letztere Verbrennungsproduct giebt, nannte man später reines Wasserstoffgas. Diese letztere Entdeckung über die Wasserbildung bei dem Verbrennen ließ auch die Ansichten über die Constitution des Wasserstoffs sich berichtigen; hinsichtlich der früheren ist Folgendes zu bemerken.

Ansichten über die Constitution des Wasserstoffs.

Schon im 17. Jahrhundert scheint man die Ansicht gehabt zu haben, das bei der Auflösung von Metallen in Säuren sich entwickelnde brennbare Gas sei der brennbare Bestandtheil der Metalle. Daß diese Luft aus dem Metall komme, scheint Becher's Ansicht gewesen zu sein, welcher in seinem Oedipus chymicus (1664), sehr undeutlich übrigens, von einem aëre congelato corporum redet, qui in generatione metallorum inhalat, exhalat et coruscat. Bestimmt erklärt diese Luftart für den entzündlichen Bestandtheil der Metalle (den Schwefel derselben, wie man damals sagte) N. Lemery (1700) in seiner oben erwähnten Abhandlung: Il faut nécessairement, que le soulfre qui s'exalte en vapeur et qui s'enflâme, vienne uniquement de la limaille de fer, car ni l'eau ni l'esprit de vitriol, et principalement le plus fort, comme celui que j'ai employé, n'ont rien

Ansichten über die Constitution des Wasserstoffs.

de sulfureux ni d'inflâmable, mais le fer contient beaucoup de soulfre, comme tout le monde le sait; il faut donc que le soulfre de la limaille de fer ayant été rarefié et développé par l'esprit de vitriol, se soit exalté en une vapeur très susceptible du feu.

Diese Ansicht, daß das entzündliche Gas der brennbare Bestandtheil der Metalle, das Phlogiston, sei, erhielt sich lange (vergl. bei der Geschichte des Phlogistons, Seite 153 ff. dieses Theiles). Cavendish entwickelte sie 1766, Volta deutete dieselbe Ansicht an, wenn er dieses Gas in seiner Lettera sull' aria inflammabile (1776) einen luftigen Schwefel, solfo aereo, nannte; später (in einer neuen Ausgabe des vorigen, 1778) meinte er, es sei ein mit luftigem Salze vereinigtes Phlogiston, flogisto legato strettamente con una maniera di sale aereo. Daß Phlogiston sein Hauptbestandtheil sei, meinten alle späteren Anhänger des Stahl'schen Systems; Scheele betrachtete (1777) es als eine Verbindung von Wärme mit Phlogiston; Andere glaubten, in ihm sei außer Phlogiston auch etwas von der Säure, die zu seiner Bereitung gedient habe, enthalten. Die meisten Anhänger fand aber unter den Phlogistikern die von Kirwan seit 1781 vertheidigte Ansicht, Wasserstoffgas und Phlogiston seien ganz identische Körper (vergl. Seite 153).

Was dieser Ansicht damals großes Gewicht gab, die Entdeckung der Fähigkeit des Wasserstoffs, Metallkalke zu reduciren u. a., habe ich am eben angeführten Orte bereits auseinandergesetzt. Aber kurz nach der Zeit, wo sie Kirwan am consequentesten entwickelte, wurde sie durch eine neue Entdeckung gestürzt; die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers zeigte, wie man die Entwicklung des Wasserstoffs bei der Lösung von Metallen erklären kann, ohne anzunehmen, er komme aus dem Metall.

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers und Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs.

Was bei der Verbrennung des Wasserstoffs vorgeht, hatte man ziemlich früh zu beachten angefangen. N. Lemery erwähnt 1700 der Explosion, welche stattfindet, wenn dieses Gas mit Luft gemischt entzündet wird; daß reines Wasserstoffgas bei der Entzündung nicht explodirt, wußte er, giebt aber eine sehr undeutliche Erklärung für den so verschiedenen Erfolg: Quand ces fumées (das Gas) sortiront trop vite, et qu'on y mettrait la bougie allumée, elles ne feraient que s'enflâmer au cou du matras sans faire de fulmination; car ce bruit ne vient que de ce que le soulfre de la matière étant allumé jusque dans le fond du matras, trouve de la rési-

stance à s'élever, et il fait un grand effort pour fendre l'eau et se débarasser. — Kunkel und Stahl kannten diese explodirende Eigenschaft gleichfalls. Cavendish bestimmte zuerst 1766, innerhalb welcher Grenzen bei der Vermischung mit Luft das Wasserstoffgas noch explodirt; er fand, daß eine Mischung aus 1 Volum des letztern mit mehr als 9 Volumen der erstern nicht mehr detonirt, und daß eine Mischung aus 11 Volumen des letztern mit weniger als 2 Volumen der erstern ohne Explosion verbrennt; er ermittelte außerdem noch, daß die Mischung aus 3 Volumen Wasserstoff und 7 Volumen gemeiner Luft am stärksten explodirt.

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers und Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs.

Nach der Entdeckung des Sauerstoffs (1774) fand man bald, daß das entzündliche Gas bei Mischung mit diesem noch stärker explodirt, als mit gemeiner Luft; Priestley besprach dieses schon 1775, und gab an, 1 Volum des entzündlichen Gases explodire am stärksten, wenn es mit ½ Volum Sauerstoff gemischt sei. Die Mischung in denselben Verhältnissen nannte Volta 1776 aria tonante, welche Bezeichnung in die meisten Sprachen (Knallluft im Deutschen) übergegangen ist *).

Daß bei der Verbrennung des Wasserstoffs in gemeiner Luft oder in Sauerstoffgas Volumsverminderung stattfindet, wurde gleichfalls bald bemerkt. Scheele beschrieb dies 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer; Volta benutzte diesen Umstand 1778 behufs der Eudiometrie, und gab an, die entzündliche Luft verzehre bei dem Verbrennen ihr halbes Volum Sauerstoff.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Was aber hierbei entstehe, blieb noch unbekannt. Zwar bemerkten Macquer und de la Metherie schon 1776, daß sich an einer Porzellantasse, welche über die Flamme von Wasserstoff gehalten wurde, durchsichtige Feuchtigkeit, wie Wasser, absetzte, allein man dachte nicht daran, dieses Wasser als das eigentliche Product der Verbrennung des Wasserstoffs zu betrachten. Lavoisier sagte 1777, am Ende seiner Abhandlung über den

*) Zu den Angaben, welche ich im II. Theil, Seite 24, über das Knallgasgebläse machte, habe ich noch nachzutragen, daß Lavoisier in seiner Abhandlung über das Sauerstoffgasgebläse (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782) sagt: Der Präsident de Saron habe ihm einen sinnreichen Gedanken mitgetheilt, Körper, welche man nicht auf Kohle legen dürfe, stark zu erhitzen. Man solle aus einer Röhre Wasserstoffgas, aus einer andern Sauerstoffgas zusammenströmen lassen, man erhalte so eine sehr weiße, helle und heiße Flamme, welche leicht Eisen schmelze, aber nicht Platin.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Pyrophor, die entzündliche Luft, welche man aus Metallen mit Schwefel- oder Salzsäure erhalte, scheine bei dem Verbrennen diejenige Säure zu geben, durch welche man sie erhalten habe. Er suchte damals über diesen Gegenstand sich genauer zu unterrichten, und stellte noch 1777 gemeinschaftlich mit Bucquet Versuche darüber an. Er hatte jetzt die Ansicht, es möge sich bei der Verbrennung des entzündlichen Gases wohl schweflige oder Schwefelsäure bilden; Bucquet glaubte, es würde Kohlensäure entstehen; sie fanden aber weder die eine noch die andere Vermuthung bestätigt. Lavoisier konnte indeß den Gedanken nicht aufgeben, es müsse sich hierbei, wie bei der Verbrennung des Phosphors, der Kohle, des Schwefels u. s. w., eine Säure bilden, und stellte deßhalb im Winter von 1781 auf 1782 neue Versuche an, gemeinschaftlich mit Gengembre; sie brachten reines Wasser, Kalkwasser oder Kalilösung in den Raum, wo die Verbrennung vor sich ging, um den gesuchten Körper aufzusammeln, aber ohne dabei eine Säure als Verbrennungsproduct des Wasserstoffs finden zu können. Bei diesen Versuchen beobachteten Lavoisier und Gengembre auch, daß Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff ebenso brennt, wie Wasserstoff in einer Atmosphäre von Sauerstoff. Endlich 1783 untersuchte Lavoisier noch einmal, und jetzt mit Erfolg, diesen Gegenstand gemeinschaftlich mit La Place, nachdem er durch den englischen Naturforscher Blagden, der sich gerade in Paris befand, benachrichtigt worden war, Cavendish habe entdeckt, das gesuchte Verbrennungsproduct sei — Wasser.

Cavendish's Entdeckung gingen einige andere Arbeiten englischer Gelehrten voraus, welche wir hier anzuführen haben. Warltire theilte 1781 brieflich an Priestley mit, daß er, wie der Letztere schon vor ihm, bemerkt habe, es bilde sich stets Feuchtigkeit, wenn man Wasserstoffgas und atmosphärische Luft in trocknen Gefäßen explodiren lasse. Diesen Brief publicirte Priestley noch 1781, und so wurden Cavendish's Versuche veranlaßt. Priestley konnte sich über die Erscheinung keine Rechenschaft geben, und

Watt.

wandte sich an den berühmten Watt, welcher ihm zu Ende April 1783 antwortete, er glaube, man könne hiernach Wasser als zusammengesetzt aus Sauerstoff und Phlogiston ansehen; auch wird hier schon darauf Bezug genommen, daß das entstehende Wasser so viel wiege, als die verschwundenen Gase. Fragt man, was Watt unter Phlogiston verstanden haben mag, so kann man — gänzlich abgesehen von der Wichtigkeit, welche dieser Frage der Gegenstand verleiht — nur antworten, daß 1783 — zu einer Zeit, wo

fast alle Phlogistiker, und namentlich die englischen, die Phlogistontheorie als dadurch gerettet betrachteten, daß Kirwan (vergl. Seite 153) die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff dargethan habe — Watt unter Phlogiston höchst wahrscheinlich nur Wasserstoff verstanden hat.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Watt's Brief wurde 1784 publicirt, früher, als Cavendish's Versuche durch den Druck bekannt wurden, später, als die Lavoisier's. Doch hatte Cavendish viel früher als Watt schon entdeckt, daß Wasserstoff mit gemeiner Luft oder Sauerstoff verbrannt, Wasser giebt. Von jeder Uebereilung fern, publicirte Cavendish erst 1784 seine Versuche, obgleich er sich schon 1781 überzeugt hatte, das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs sei nur Wasser. Als Resultat seiner Versuche hebt er hervor, daß 423 Maaß Wasserstoff fast genau 1000 Maaß atmosphärische Luft, wie er sagt, phlogistisiren, d. h. zur Verbrennung nöthig haben (1000 Maaß atmosphärische Luft enthalten 210 Maaß Sauerstoffgas, welche sich mit 420 Maaß Wasserstoff verbinden; Cavendish's Bestimmung ist also überraschend genau). Er gab weiter an, wenn man Wasserstoff mit Sauerstoff in den richtigen Verhältnissen verbrenne, so verschwinde fast alles Gas, und was übrig bleibe, sei nur Verunreinigungen beizumessen. Er schloß, daß die brennbare Luft entweder dephlogistisirtes Wasser sei, oder daß Wasser aus Sauerstoff mit Phlogiston verbunden bestehe, und daß die brennbare Luft entweder Phlogiston sei, oder Wasser mit Phlogiston verbunden.

Cavendish.

Alle Versuche über die Bildung des Wassers auf diesem Wege, sagt Cavendish ausdrücklich, wurden im Sommer 1781 angestellt, und an Priestley mitgetheilt; nur fand er später noch, daß das so gebildete Wasser oft Salpetersäure enthält, und die Untersuchung dieser Erscheinung beschäftigte ihn dann bis 1783. Außer allem Zweifel scheint es mir sonach, daß Cavendish die wichtigste Entdeckung hinsichtlich der Zusammensetzung des Wassers machte, nämlich die, daß Wasser das alleinige Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist; ein Resultat, welches namentlich die französischen Chemiker vergeblich gesucht hatten.

Inwiefern Cavendish's Entdeckung auf Lavoisier's und seiner Anhänger Arbeiten über die Zusammensetzung des Wassers influirt habe, darüber lauten die Berichte von beiden Seiten sehr verschieden. Lavoisier's erste Abhandlung darüber steht in den Pariser Memoiren für 1781, und enthält den Bericht über Versuche, deren erster am 24. Juni 1783 angestellt wurde. Lavoisier bringt die Anstellung dieses Versuches in Zu-

Lavoisier.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist. Lavoisier.

sammenhang mit seinen früheren, vergeblichen; es habe ihm nöthig geschienen, diese Versuche genauer und im Großen anzustellen, dieses sei geschehen durch ihn und La Place, in Gegenwart von Le Roy, Vandermonde, einiger anderer Akademiker und Blagden. Dieser Letztere habe berichtet, Cavendish habe schon in London versucht, brennbare Luft mit Sauerstoff in abgeschlossenen Räumen zu verbrennen, und eine beträchtliche Menge Wasser erhalten. Der Versuch der französischen Chemiker gab in der That Wasser als das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs, und obgleich sie die Menge der verbrauchten Luftarten nicht bestimmten, und mit der Menge des gebildeten Wassers nicht vergleichen konnten, so folgerten sie doch (was ihnen Blagden auch schon als eine Entdeckung Cavendish's mitgetheilt hatte), das Gewicht des gebildeten Wassers sei dem der verbrauchten Gase gleich. Einige Tage nachher, fährt Lavoisier fort, hätten sie erfahren, Monge habe sich mit demselben Gegenstand beschäftigt, und dasselbe gefunden.

Nach dem Bericht über diese Versuche, welche mit mehreren anderen noch 1783 veröffentlicht wurden, mußte es also natürlich scheinen, als ob das Experiment von Lavoisier und La Place in Folge der früheren Versuche, unabhängig von Cavendish's Entdeckung, angestellt worden sei, als ob die Entdeckung ihnen nicht hätte entgehen können, wenn ihnen auch Blagden (der Erzählung nach im Augenblick der Anstellung des Versuchs) nichts von Cavendish's Untersuchung mitgetheilt hätte; als ob endlich Monge dieselbe Entdeckung ganz unabhängig und gleichzeitig mit ihnen gemacht hätte. Und in der That wird Cavendish's Entdeckung kaum in anderer Weise erwähnt, als der Wahrnehmung Macquer's (vergl. Seite 265), obgleich der Erstere fand, Wasser sei das alleinige Verbrennungsproduct des entzündlichen Gases, der Letztere aber ganz beiläufig und ohne eine Folgerung zu ziehen wahrgenommen hatte, daß sich einmal an einer Tasse, die über eine Wasserstoffflamme gehalten wurde, ein Thau absetzte.

Wirklich wurde Lavoisier im ersten Augenblick überall als Entdecker der Bildung und Zusammensetzung des Wassers genannt, und noch in unserer Zeit hat seine Darstellung dieses Gegenstandes Manchen verleitet, ihm dieses Verdienst zuzuschreiben. Prüft man aber unparteiisch Alles, was in dieser Sache uns zugekommen ist, vergleicht man die Angaben, welche widerlegt wurden, mit denen, welchen man nicht widersprechen konnte, so stellt sich Folgendes heraus.

Lavoisier's und La Place's Versuch wurde nicht im Zusam-

menhange mit den früheren Untersuchungen des Erstern angestellt, sondern nur in Folge von Blagden's Mittheilung, daß Cavendish die Bildung des Wassers bei einem Proceß entdeckt habe, hinsichtlich dessen Lavoisier wiederholt vergebliche Versuche gemacht hatte, zu ergründen, was sich dabei bilde. Lavoisier hatte nicht im Augenblicke der Versuchsanstellung von Blagden erfahren, Cavendish habe Wasserbildung bemerkt, sondern er wußte vorher, daß sich nach Cavendish bei diesem Versuche nur Wasser bilden soll, und nur auf diese Nachricht hin stellte er das Experiment an. Lavoisier's Versuch war also gänzlich abhängig und hervorgerufen von Cavendish's Entdeckung. — Monge's Versuch aber wurde nicht gleichzeitig mit Lavoisier's und La Place's Versuch, und scheinbar unabhängig von diesem und von Blagden's Mittheilung, gemacht, sondern gleichfalls von der letztern hervorgerufen und erst einige Monate nach dem erstern angestellt.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist. Lavoisier.

So stellt sich die Sache heraus: Cavendish machte die Entdeckung; er stellte ein Factum fest, dessen Statthaben er in dem Ausdrucke des phlogistischen, Lavoisier nachher in dem des antiphlogistischen Systems aussprach; der Letztere trug sodann sehr viel zur Bestätigung des Factums bei. Das Factum ist, daß der Wasserstoff bei dem Verbrennen Wasser, und nur dieses, bildet; nach dem phlogistischen Systeme heißt dieses: wird die Luft durch das Verbrennen des Wasserstoffs phlogistisirt, so entsteht Wasser; nach dem antiphlogistischen: vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, so entsteht Wasser. Der letztere Ausdruck ist nur eine Uebersetzung der Thatsache in die Sprache der Antiphlogistiker. In der Auffindung der Thatsache aber liegt hier die Entdeckung; die Entdeckung der Natur des Wassers, welche man Cavendish noch bestreitet, gehört ihm ebenso unzweifelhaft zu, als die der Natur der Salpetersäure, welche letztere man ihm allgemein zugesteht, obgleich er auch diese Entdeckung in den Ausdrücken der phlogistischen Theorie mittheilte *).

---

*) Die Frage, welchen Antheil Watt, Cavendish und Lavoisier an der Entdeckung der Natur des Wassers haben, ist in letzterer Zeit mehrfach untersucht worden. Auf den Grund von Lavoisier's Darstellung der Sache haben ihm Viele das ganze Verdienst zugeschrieben; um Watt's Ruhm zu heben, haben Andere ihn als den Entdecker dieses wichtigen Gegenstandes hingestellt. Daß Cavendish zuerst die Bildung des Wassers richtig erkannte, scheint mir ausgemacht; Lavoisier brauchte diese Entdeckung nicht noch

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

Gewiß aber hat Lavoisier Vieles dazu beigetragen, die Zusammensetzung des Wassers zu bestätigen, und sie namentlich auch analytisch nachzuweisen. Die Versuche wurden von ihm und seinen Anhängern in größe-

---

einmal zu machen, sondern nur in seine Sprache zu übersetzen. Lavoisier's Benehmen selbst giebt den Beweis dafür ab; er hätte ein solches Benehmen, das Ignoriren des Verdienstes eines Andern, nicht einzuschlagen brauchen und nicht eingeschlagen, käme ihm wirklich so viel Verdienst zu, als er sich zu vindiciren suchte. Es macht wenig Freude, an einem so großen Gelehrten ein solches Benehmen nachweisen zu müssen, aber die Geschichte hat nicht den Zweck, Lobreden zu halten, und es ist nicht ihre geringste und für unsere Zeit nicht ihre unnützeste Aufgabe, zu zeigen, wie jede Aneignung fremden Verdienstes sich doch später offenbart und für Den, welcher seinen Ruhm so vergrößern wollte, die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt. — Für die Würdigung des obigen Gegenstandes ist in letzterer Zeit ein Actenstück gar nicht mehr benutzt worden, welches doch von der größten Wichtigkeit ist, ein Brief von Blagden an Crell, (wahrscheinlich zu Ende des Jahres 1785 geschrieben und) 1786 von diesem in seinen Annalen publicirt, also lange vor Lavoisier's Tode. Die Angaben hierin sind von keinem der Betheiligten widerlegt worden. Ich theile den Brief hier vollständig mit. Blagden schreibt: »Ich kann allerdings die genaueste Nachricht wegen des kleinen Streits über den ersten Erfinder der künstlichen Wassererzeugung geben, da ich das vorzüglichste Werkzeug war, durch den die erste Nachricht der schon gemachten Entdeckung an Herrn Lavoisier kam. Der kurze Verlauf der Geschichte war folgender. — Im Frühjahr 1783 theilte Herr Cavendish mir und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Gesellschaft, seinen genauesten Freunden, das Resultat einiger Versuche mit, mit denen er seit geraumer Zeit beschäftigt gewesen war. Er zeigte uns an, daß er aus ihnen den Schluß ziehen müsse, dephlogistisirte Luft sei nichts Anderes, als Wasser, das seines Brennbaren beraubt sei; und umgekehrt, Wasser sei dephlogistisirte Luft, zu der Phlogiston hinzugekommen wäre. Um dieselbe Zeit brachte man die Nachricht nach London, daß Herr Watt zu Birmingham durch einige Beobachtungen veranlaßt worden wäre, eine ähnliche Meinung zu fassen. Bald darauf ging ich nach Paris, und ich gab in Gesellschaft vom Herrn Lavoisier, und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Akademie der Wissenschaften, einige Nachricht von diesen neuen Versuchen, und den darauf gegründeten Meinungen. Sie erwiderten, daß sie schon etwas von diesen Versuchen gehört hätten, und vorzüglich, daß D. Priestley sie wiederholt hätte. Sie zweifelten zwar gar nicht, daß solchergestalt eine ansehnliche Menge Wasser möchte erhalten werden können, aber sie hielten sich überzeugt, das sie keineswegs dem Gewichte nahe käme, das die beiden angewandten Luftarten gehabt hätten; deßhalb wäre jenes nicht anzusehen, als das aus den zwei Luftarten gebildete oder erzeugte Wasser, sondern es wäre vorher in den Luftarten enthalten und damit verbunden gewesen, und würde nur während der Verbrennung abgesetzt. Diese Meinung hegte sowohl Herr Lavoisier, als die

rem Maßstabe angestellt. Ich will hier die Resultate der französischen Chemiker kurz zusammenstellen. In dem von La Place und Lavoisier vorgenommenen Versuche betrug die Menge des erhaltenen Wassers 5 Drach-

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

übrigen Herren, die sich von diesem Gegenstande unterhielten; doch da der Versuch selbst ihnen unter allen Gesichtspunkten sehr merkwürdig schien, so ersuchten sie sämmtlich Herrn Lavoisier, der alle die dazu nöthigen Vorrichtungen schon hatte, ihn sobald als möglich etwas im Großen zu wiederholen. Dies Verlangen erfüllte er den 24. Juni 1783 (wie er im neuesten Bande der Pariser Denkschriften anführt). Nach Herrn Lavoisier's eigener Erzählung seiner Versuche erhellet hinlänglich, daß er damals noch nicht die Meinung gehegt hat, daß das Wasser aus dephlogistisirter und brennbarer Luft bestände: denn er erwartete vielmehr, daß eine Art Säure aus der Verbindung entstehen würde. — Ueberhaupt kann man auch Herrn Lavoisier nicht überführen, irgend etwas der Wahrheit zuwider vorgebracht zu haben; ob er aber nicht einen Theil der Wahrheit verschwiegen habe, das möchte weniger zu leugnen stehen. Denn er sollte eingestanden haben, daß ich ihm einige Tage vorher von Herrn Cavendish's Versuchen Nachricht gegeben hatte: anstatt dessen scheint der Ausdruck: »il nous apprit« die Idee erregen zu sollen, daß ich dies nicht eher, als an dem Tage gethan hätte. Ebenso hat Herr Lavoisier einen sehr wesentlichen Umstand übergangen, daß nämlich der Versuch dem zufolge, was ich erzählt hatte, angestellt sei: er sollte auch öffentlich angezeigt haben, nicht daß Herr Cavendish erhalten hätte »une quantité d'eau très sensible«, sondern daß das Wasser dem Gewichte der beiden Luftarten zusammengenommen gleich sei; ferner hätte er auch hinzufügen sollen, daß ich ihn mit Herrn Cavendish's und Watt's Folgerungen bekannt gemacht hatte, daß nämlich Wasser, und nicht eine Säure, oder irgend ein anderes Wesen, aus der Verbindung des Brennbaren in der entzündlichen Luft mit der dephlogistisirten durch die Verbrennung entstünde. Jene Folgerungen aber bahnten unmittelbar den Weg zu Herrn Lavoisier's gegenwärtiger Theorie, die vollkommen mit der von Herrn Cavendish übereinkommt; nur daß sie Herr Lavoisier seiner alten, das Phlogiston verbannenden, Hypothese anpaßte. Hrn. Monge's Experimente (von welchem Herr Lavoisier spricht, als wenn es ungefähr um dieselbe Zeit gemacht wäre) wurden wirklich nicht eher angestellt, als ziemlich lange, ich glaube wenigstens zwei Monate später, als Herrn Lavoisier's seine, und bloß wurden sie nach den davon erhaltenen Nachrichten angeordnet. Der Verlauf dieser ganzen Geschichte wird Sie gewiß überzeugen, daß Herr Lavoisier (anstatt auf die Entdeckung durch die Verfolgung der Versuche geleitet zu werden, die er und Herr Bucquet im Jahre 1777 anzustellen anfingen) bewogen wurde, von Neuem dergleichen Versuche anzustellen, bloß durch die Nachrichten, die er von mir und von unseren englischen Versuchen erhielt, und daß er wirklich nichts entdeckte, was ihm nicht vorher, als schon in England ausgemacht und erwiesen, angezeigt war.«

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

men. Bei Monge's Versuch wogen die zu verbrennenden Luftarten 3 Unzen, 6 Quentchen, 27 Gran, das gebildete Wasser 3 Unzen, 2 Quentchen, 45 Gran; nach Abzug des unverbrannt gebliebenen Residuums ergab sich ein Deficit von 1 Quentchen 26 Gran. Bald darauf machten Lavoisier und Meusnier einen Versuch, wo 5 Unzen, 4 Quentchen, 49 Gran trocknes Sauerstoffgas und 5 Quentchen 58 Gran trocknes Wasserstoffgas angewandt wurden; übrig blieben nach der Verbrennung 6 Quentchen 24 Gran gemischtes Gas, verbrannt also waren 5 Unzen, 4 Quentchen und 11 Gran Gas und das erhaltene Wasser wog 5 Unzen, 4 Quentchen und 41 Gran. — Hierauf stellten auch Fortin und Lefèvre einen Versuch an, mit 254 Quentchen, 10 Gran Sauerstoff und 66 Quentchen, 4 Gran Wasserstoff. Sie erhielten 279 Quentchen, 27 Gran Wasser, und der unverbrannte gasförmige Rückstand wog 30 Quentchen, 23 Gran. Endlich stellten Fourcroy, Seguin und Vauquelin 1790 einen Versuch an, wo 25582 Cubikzolle Wasserstoff, im Gewicht von 1039,358 Gran, und 12457 Cubikzolle Sauerstoff, im Gewicht von 6209,869 Gran, verbrannt wurden, also im Ganzen 12 Unzen, 4 Quentchen und 49 Gran Gas. Das erhaltene Wasser betrug 12 Unzen, 4 Quentchen und 45 Gran.

Den analytischen Beweis für die Zusammengesetztheit des Wassers führte Lavoisier gleichfalls noch 1783. Sage hatte ihm eine Wahrnehmung von Hassenfratz, Stouth und d'Hellancourt, Zöglingen der Ecole des mines, mitgetheilt, daß sich brennbare Luft entwickle, wenn man glühendes Eisen in Wasser unter einer Glocke ablösche; daraus entsprang Lavoisier's Versuch, Wasserdämpfe über glühendes Eisen zu leiten, und so zu zerlegen.

Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers.

Die Zusammensetzung des Wassers war weit früher in Bezug auf das Volumverhältniß der Bestandtheile annähernd richtig erkannt, als in Bezug auf das Gewichtsverhältniß. Die größere Schwierigkeit, das specifische Gewicht des reinen Wasserstoffs genau zu bestimmen, war die Ursache davon. Auf Cavendish's richtige Bestimmung, wieviel atmosphärische Luft ein bestimmtes Volum Wasserstoff zum Verbrennen braucht, habe ich schon oben (Seite 267) aufmerksam gemacht. Lavoisier's erste Angabe war (1783), das Wasser sei dem Volum nach aus 12 Sauerstoff auf 22,9 (richtig 24) Wasserstoff, dem Gewichte nach aus 86,9 Sauerstoff auf 13,1 Wasserstoff (richtig 88,89 auf 11,11) zusammengesetzt. Aus seinem bald darauf gemeinschaftlich mit Meusnier angestellten Versuche folgerte er, das Wasser

bestehe aus 85 Gewichtstheilen Sauerstoff auf 15 Gewichtstheile Wasserstoff. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790 das Volumverhältniß der Bestandtheile zu 12457 Sauerstoff auf 25582 (richtig 24914) Wasserstoff. Das Volumverhältniß dieser beiden Bestandtheile des Wassers ermittelten endlich richtig Humboldt und Gay-Lussac 1805. Das Gewichtsverhältniß bestimmte, richtiger als seine Vorgänger, Theodor von Saussure 1807 zu 12,59 Wasserstoff auf 87,41 Sauerstoff; nachher bestimmten es Biot und Arago zu 11,72 auf 88,28, Gay-Lussac zu 13,27 auf 86,73; Berzelius' und Dulong's Versuche (1820) und die neueren Untersuchungen stellten endlich auch dieses Verhältniß fest.

Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers.

Die Zerlegung des Wassers bei der Lösung von Eisen, Zink und ähnlichen Metallen in Schwefel- oder Salzsäure wurde gleich nach der Entdeckung der Zusammensetzung jenes Körpers erkannt. Ich habe oben (Seite 263 f.) angeführt, wie man früher das sich hier entwickelnde Wasserstoffgas als aus dem Metall herstammend betrachtete; Hales im Gegentheil hob in seinen Vegetable Staticks (1727) die Wahrnehmung hervor, daß bei dem Erhitzen von Säuren, namentlich Salpetersäure und Salzsäure, sich nicht anhaltend Luft zu entwickeln scheint, sondern das Wasser später aus der pneumatischen Geräthschaft in die Retorte, wo die Säure erhitzt wurde, eindringt, und er schloß, daß die Säuren Luft einsaugen, und meinte, diese Luft werde wahrscheinlich bei der Auflösung der Metalle in diesen Säuren wieder frei; er leitete also das sich hier entwickelnde Gas von der Säure ab. — Doch war schon lange bekannt, daß sich Luft bei der Lösung von Eisen in Schwefelsäure hauptsächlich dann entwickelt, wenn man Wasser zusetzt; Basilius Valentinus schreibt schon diesen Zusatz von Wasser ausdrücklich vor, und allen folgenden Chemikern war dieser Umstand gleichfalls bekannt. Sie erklärten ihn in sehr verschiedener Weise. N. Lemery meinte 1700 darüber: Afin que l'ebullition (die Gasentwicklung), les fumées et la dissolution soient plus fortes, il est nécessaire de mêler de l'eau avec l'esprit de vitriol; car si cet esprit étoit pur et qu'il n'eût point été dilayé et étendu par l'eau: ses pointes à la verité s'attacheroient à la limaille de fer, mais elles y seroient serrées et pressées l'une contre l'autre, en sorte qu'elles n'auroient point leur mouvement libre pour agir suffisamment, et il ne se feroit point de fulmination (Entwicklung und Entzündung von Gas). Anders erklärte die Nothwendigkeit eines Zusatzes von Wasser Cavendish (vgl. Theil I. Seite 232). Nach

Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen.

Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen.

der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers war La Place der Erste, welcher auf den Gedanken kam, das Wasser möge bei der Wirkung der Säuren auf die Metalle zerlegt werden, wenn sich brennbare Luft dabei entwickle; diese Idee theilte er noch 1783 an Lavoisier mit, in dessen Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (in den Pariser Memoiren für 1781) sie veröffentlicht wurde.

Zerlegung des Wassers durch Elektricität.

Die Zerlegung des Wassers durch Reibungselektricität entdeckten Deimann und Paets van Troostwyk 1789, die durch galvanische Nicholson und Carlisle 1800.

Erklärung der Wasserbildung bei der Verbrennung von Weingeist u. a.

Mit der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers hatte man nun auch ein Reagens auf den Wasserstoffgehalt der Körper gewonnen; Lavoisier zeigte sogleich 1783, im Weingeiste müsse Wasserstoff sein, denn bei dem Verbrennen bilde er Wasser, was nicht Abgeschiedenes sein könne, da man mehr Wasser erhalte, als der angewandte Weingeist gewogen habe. — Diese Wasserbildung bei der Verbrennung organischer Substanzen war schon viel früher bemerkt worden, aber unerklärt geblieben. E. F. Geoffroy hatte die Wasserbildung aus verbrennendem Weingeiste 1718 beschrieben; aber viel genauer ging Boerhave 1732 auf die Untersuchung dieser Erscheinung ein. Er verbrannte Weingeist, welcher durch langsame Destillation über Potasche rectificirt worden war, unter einem großen gläsernen Helm, und erhielt viel Wasser. An haec aqua in alcohole prius haeserit, nulla, nisi hac, arte separabilis? fragte er nun; an vis ignis comburens alcohol in aquam puram vera commutatione converterit? an aër inter ardendum hanc aquam suppeditaverit? alia dein exempla docebunt a prudentibus instituenda. Boerhave blieb bei der Thatsache stehen, und drückte diese zuletzt in einer Art aus, welche Aufmerksamkeit verdient, da sie von derjenigen nicht viel verschieden ist, in welcher später die erste Entdeckung der Bildung des Wassers angegeben wurde; unter pabulum ignis verstand Boerhave ungefähr, was Stahl und seine Anhänger Phlogiston nannten (vgl. Seite 117), und über das Factum der Wasserbildung äußerte er sich: Pabulum ignis, igne consumtum, aquam relinquit.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

Alle diese Anwendungen der Erkenntniß, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, ja diese Ansicht über die Zusammensetzung des Wassers selbst, wurden keineswegs sogleich allgemein anerkannt, sondern sie

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers und Widerlegung derselben.

erfuhren heftigen Widerspruch von 1784 an bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts. Mit der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers wurde das letzte Hinderniß hinweggeräumt, an welches die antiphlogistische Theorie bisher noch angestoßen war (vgl. Seite 154 dieses Theils); die Anhänger des ältern Systems aber suchten dieses Hinderniß gegen die neue Lehre so lange als möglich in Kraft zu halten, und sie bestritten hartnäckig, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Die Versuche, welche diese Wahrheit anzeigten, wurden in der vielfältigsten Weise gedeutet; jeder Nebenumstand, jede secundäre Erscheinung wurde beachtet, um die Schlußfolgerung, welche für die Antiphlogistiker so günstig war, wankend zu machen. Am einfachsten war es, die Richtigkeit der Thatsachen, aus welchen diese Schlußfolgerung hervorging, geradezu zu leugnen; so z. B. behaupteten zwei Florentiner Aerzte, Giorgi und Cioni 1785, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühendes Eisen entstehe gar kein brennbares Gas, sondern eine Luft, welche aus gemeiner und dephlogistisirter (Sauerstoff) bestehe, was Klaproth 1786 widerlegte. — Einen größern momentanen Erfolg hatten die Versuche, jene Thatsachen theilweise zuzugestehen, sie nach phlogistischen Grundsätzen zu erklären, und der entgegengesetzten Erklärungsweise Einwürfe zu machen. Die hauptsächlichsten Ansichten dieser Art, welche die Phlogistiker gegen die Lehre von der Zusammensetzung des Wassers geltend zu machen suchten, bestanden in der Ausflucht, es werde bei der Verbrennung des Wasserstoffs kein Wasser erzeugt, sondern nur das in den Gasen enthaltene, an sich elementare, Wasser abgeschieden, und in der Behauptung, es bilde sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs überhaupt etwas Anderes als Wasser, es bilde sich dabei Kohlensäure oder Salpetersäure.

Daß das bei der Verbrennung des Wasserstoffs zum Vorschein kommende Wasser nicht gebildet, sondern nur abgeschieden, kein Product, sondern ein Educt sei, behauptete namentlich Scheele 1785. Er meinte, das Sauerstoffgas bestehe aus Wasser, wenig Phlogiston und einer gewissen salinischen Materie, und das erstere sei wohl dem Gewichte nach der bei weitem vorherrschende Bestandtheil; das Wasserstoffgas aber enthalte nur Wärme und Phlogiston, denn Wasser könne es, nach seinem geringen specifischen Gewichte zu urtheilen, nicht wohl enthalten. Bei der Verbrennung beider Gasarten setze sich das Wasser aus dem Sauerstoffgas ab, während alle sonst vorhandenen Bestandtheile sich zu Licht und Wärme vereinigen.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

In ähnlicher Weise, die Uebereinstimmung zwischen dem Gewichte der verbrannten Gasarten und dem gebildeten Wasser gleich wenig berücksichtigend, äußerten sich Priestley und mehrere Andere, und Ersterer namentlich behauptete noch 1800 in seiner Schrift: The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, das Wasser scheide sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs nur aus diesem und dem Sauerstoff aus, es sei diesen Gasen nicht bloß beigemischt, sondern ein wahrer Bestandtheil derselben; Wasser scheine ihm bei der Bildung aller Arten von Gas, und namentlich des Wasserstoffs, als ihr nothwendigster Bestandtheil in sie überzugehen, und sein Gewicht mache wahrscheinlich Alles aus, was sich an den Gasen durch Gewicht bestimmen lasse.

Was die Uebereinstimmung zwischen den Gewichtsverhältnissen angeht, so äußerte sich Priestley, er habe nie so viel Wasser dem Gewichte nach erhalten können, als die angewandten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff betragen hätten. Ganz im Sinne der phlogistischen Theorie meinte er aber auch, es komme bei solchen Untersuchungen überhaupt gar nicht sowohl auf die Gewichtsverhältnisse, als auf die Qualität der sich bildenden Stoffe an. Wäre die Zusammensetzung des Wassers so, wie man es behaupte, so müsse sich bei der Zerlegung des Wassers stets Sauerstoff und Wasserstoff bilden, bei der Verbindung dieser beiden Gasarten aber nur Wasser. Beides aber finde nicht Statt. Man könne aus Wasser z. B. entzündliche Luft ohne Sauerstoffgas erhalten, wenn man Wasserdämpfe sehr langsam über glühende Kohlen streichen lasse; es bilde sich hierbei keine fixe Luft, also nichts, in was man nach der neuen Theorie Sauerstoff annehmen könne, sondern nur entzündliches Gas (Priestley hielt hier das sich entwickelnde Kohlenoxydgas für Wasserstoff). — Bei der Verbrennung des Wasserstoffs erhalte man immer, als das eigentliche Product der Verbrennung, Salpetersäure.

Daß dieses Product etwas Anderes als Wasser sei, hatten die Phlogistiker schon seit 1784 behauptet. Kirwan suchte in diesem Jahre gegen Cavendish zu erweisen, Kohlensäure bilde sich bei jeder Verbrennung, also auch bei der des Wasserstoffs. Diese Meinung lag nahe, da Kirwan den Wasserstoff als Phlogiston betrachtete, und da zugleich von Stahl's Zeiten her angenommen war, die Kohlen, welche doch bei der Verbrennung Kohlensäure bilden, seien überreich an Phlogiston. Zwischen Cavendish und Kirwan wurden in den Philosophical Transactions für 1784 mehrere Streitschriften über diesen Gegenstand gewechselt, ohne daß jedoch der

Letztere seine Ansicht aufgab. Noch in seinem Essay on Phlogiston (1787) behauptete er, daraus, daß sich aus brennbarer Luft und Sauerstoffgas bei der Glühhitze Wasser absetze, müsse man nicht schließen, daß sich aus diesen beiden Gasarten stets nur Wasser bilde; bei einem geringern Grade der Hitze bilde sich im Gegentheile Kohlensäure.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

Weit mehr Anhänger hatte die Ansicht, das eigentliche Resultat bei der Verbrennung von Wasserstoff sei Salpetersäure. Priestley fand 1781, als er Knallgas in kupfernen Gefäßen detoniren ließ, in den Gefäßen eine blaue Flüssigkeit, deren chemische Natur er aber nicht bestimmen konnte; er wandte sich deßhalb an Keir, welcher darin Salpetersäure und Kupfer erkannte. Von dem Vorurtheile, welches dieses Resultat in ihm erzeugte, konnte sich Priestley nachher nie mehr lossagen. Auch Cavendish erhielt bei seinen Versuchen neben Wasser stets Salpetersäure, so viel, daß in einem Versuche dreißig Gran des sauren Wassers mit Kali neutralisirt zwei Gran Salpeter gaben; aber er wies nach, daß die Salpetersäure von der Verbindung des Stickstoffs, womit die Knallluft stets verunreinigt war, mit dem Sauerstoff herrührte. Er zeigte, daß wenn man möglichst reines Sauerstoffgas mit Wasserstoff detoniren läßt, sich nur wenig Säure bildet, deren Menge aber größer wird, wenn man dem Gasgemische vor der Detonation etwas Stickstoff zusetzt. Auch die französischen Chemiker erhielten bei ihren Versuchen meist Salpetersäure, erklärten sie aber ganz mit Cavendish's Ansicht übereinstimmend. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790, daß, wenn man die Verbrennung des Wasserstoffs sehr langsam vor sich gehen läßt, keine Salpetersäure gebildet wird. Priestley behauptete indeß fortwährend, daß die Säurebildung ein wesentlicher Erfolg der Verbrennung des Wasserstoffs sei, und mehrere Chemiker traten seiner Meinung bei, so z. B. Westrumb und Keir 1789; Berthollet setzte deßhalb zu jener Zeit die Gründe auseinander, weßhalb eine solche Ansicht nicht zulässig ist. Die meisten Chemiker erkannten auch nachher an, daß sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs zunächst nur Wasser bilde; nur Priestley blieb mit Hartnäckigkeit noch 1800 dabei, Salpetersäure sei das wesentliche Erzeugniß, ohne indeß jetzt noch Anhänger zu finden.

So erschienen die hauptsächlichsten Hindernisse hinweggeräumt, welche der Anerkennung, das Wasser sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, bisher in den Weg gestellt wurden. Allein die Ansicht, das Wasser sei ein elementarer Stoff, hatte zu lange geherrscht, als daß nicht alle

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

irgend erdenkbaren Ideen aufgestellt worden wären, wie man diesen Satz noch länger vertheidigen könne. Es war um 1800 nicht mehr wohl möglich, mit Rücksicht auf die Gewichtsverhältnisse zu zweifeln, daß sich Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bildet, ohne in diesen Gasen als Bestandtheil mit anderen wägbaren Substanzen verbunden enthalten zu sein; man versuchte jetzt, die Einfachheit des Wassers dadurch zu retten, daß man annahm, es sei in jenen Gasen mit unwägbaren und sich entgegengesetzten Principien verbunden enthalten. Ritter versuchte dies 1801; er goß in eine zweischenkliche Röhre concentrirte Schwefelsäure und dann in jeden Schenkel vorsichtig, um Vermischung zu verhüten, Wasser. Diese beiden Quantitäten Wasser betrachtete er als jetzt ganz getrennt; in die eine ließ er das positive, in die andere das negative Polende einer galvanischen Säule tauchen, und jenes Wasser verwandelte sich in Sauerstoffgas, dieses in Wasserstoffgas. Ritter schloß hieraus, Sauerstoffgas sei Wasser mit negativer, Wasserstoffgas sei Wasser mit positiver Elektricität verbunden; eine Ansicht, welche bei der rasch voranschreitenden Erkenntniß des Galvanismus sich bald unhaltbar zeigte. In ihrer Aufstellung sehen wir den letzten Versuch, die Zusammensetzung des Wassers zu leugnen.

Wasserstoffsuperoxyd.

Die Geschichte des Wasserstoffs und seiner wichtigsten Verbindung, des Wassers, wäre hiermit für unsern Zweck hinlänglich vollständig gegeben. Eine kurze Angabe nur über die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds möge noch folgen. Thénard entdeckte diesen Körper 1818. Bei der Untersuchung, wie Säuren auf Baryumsuperoxyd einwirken, glaubte er zuerst, es bilden sich überoxydirte Säuren; bald jedoch erkannte er die Bildung einer neuen Verbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff, deren chemisches Verhalten er vollständig erforschte.

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Die verschiedenen Arten, in welchen der Kohlenstoff vorkommt, wurden als zusammengehörig erkannt, der Kohlenstoff selbst als Bestandtheil vieler Verbindungen nachgewiesen, nachdem man die Zusammensetzung einer seiner Verbindungen, der Kohlensäure, kennen gelernt hatte. Da die Bildung dieser Säure die Reaction abgab, aus welcher man auf die Gegenwart von Kohlenstoff überhaupt schließen lernte, so müssen wir die Entwicklung ihrer Erkenntniß vor Allem betrachten. Einleitung.

Genauere Angaben über die Kohlensäure findet man nicht vor dem 17. Jahrhundert. Zwar rechnet **Plinius** unter die spiritus letales auch die gasförmigen Ausflüsse an solchen Orten, wo sich aus der Erde Kohlensäure entwickelt, ohne indeß an die Existenz einer besondern Luftart zu denken. Die Effervescenz von milden Alkalien mit Säuren war lange bekannt (vergl. Seite 8 und 25), ohne daß die hier entstehende Luft als eine eigenthümliche betrachtet wurde; ebenso wenig wurde der Erzeugung einer besondern Luftart bei der Verbrennung und der Gährung Beachtung geschenkt. Bei den arabischen Chemikern und bei den ersten Alchemisten des Abendlandes kommt gleichfalls meines Wissens Nichts vor, was für die specielle Geschichte der Kohlensäure Wichtigkeit hätte. Einen Ausgangspunkt, von welchem aus später viel für die Untersuchung dieses Körpers gethan wurde, finden wir zuerst bei **Libavius** angedeutet: die Beachtung einer eigenthümlichen Substanz in den säuerlichen Mineralwassern. Er nennt in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) als die Ursache des sauren Geschmacks der Säuerlinge bald die Bildung einer solchen Säure, welche durch Fäulniß entstehe, bald den Gehalt an mineralischen Säuren; Kohlensäure. Erkenntniß derselben. Libavius.

Erkenntniß der Kohlensäure.

die Säure der erstern Art wird von ihm als ein Spiritus bezeichnet. Er macht auf die große Flüchtigkeit dieses Spiritus aufmerksam, und scheint zu glauben, daß er als begeistendes Princip in dem Wasser enthalten sei, und nicht als ein ponderabler Bestandtheil. — So dürftig ist die Kenntniß der Kohlensäure bis zu dem 17. Jahrhundert.

Van Helmont.

Viel bestimmtere Erfahrungen über diesen Gegenstand zeigte bald darauf van Helmont. Unter den verschiedenen Luftarten, welche er als Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre bezeichnete (vgl. Theil I. Seite 121), ist es namentlich das kohlensaure Gas, welches er häufig so nannte und worüber er die meisten Beobachtungen anstellte. Dieses Gas entwickelt sich nach ihm aus kalkigen Substanzen und Alkalien mit Säuren: Acetum dum lapides cancrorum solvit, eructatur spiritus sylvester. Es entwickelt sich aus brennenden Kohlen: Carbo et universaliter corpora, quaecunque immediate non abeunt in aquam, necessario eructant spiritum sylvestrem. Ex LXII libris carbonis querni una libra cineris conflatur. Ergo LXI librae residuae sunt ille spiritus sylvestris. Es entwickelt sich bei der Gährung und findet sich deßhalb in Kellern; es ist die Luft, welche in der Hundsgrotte und an anderen Orten sich als erstickende zeigt; endlich kommt es in den Säuerlingen (von Spaa) vor: Spadanae spiritus acidi, ex embryonato sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt. Van Helmont wußte von dieser Luftart, daß sie auf Thiere erstickend und auf die Flamme verlöschend wirkt.

Die chemische Kenntniß der Kohlensäure wurde in der nächsten Zeit nach van Helmont nur wenig erweitert. Wren's und J. Bernoulli's Versuche, deren ich schon Seite 180 f. erwähnt habe, zeigten zwar, daß sich aus gährenden Flüssigkeiten und aus milden Alkalien und Kreide durch Säuren ein luftförmiger Körper entwickeln läßt, ohne jedoch die chemischen Eigenschaften desselben näher zu bestimmen. Genauere Angaben machte Fr. Hoffmann über die Eigenschaften der in Mineralwassern vorkommenden Kohlensäure, in mehreren seiner kleinen Abhandlungen über einzelne Gesundbrunnen; diese Luftart heißt bei ihm (vgl. unten die verschiedenen Benennungen) am häufigsten Principium spirituosum oder Spiritus mineralis. Sie entwickelt sich aus dem Mineralwasser in Blasen, und zwar manchmal so heftig, daß sie die Gefäße, worin jenes eingeschlossen ist, zersprengt: Sunt hae bullulae nihil aliud, quam subtilissima illa aetherea sub-

Fr. Hoffmann.

stantia, aquae poros incolens. — Idem quoque spirituosus elasticus aether in causa est, cur vitra vel lagenae angustioris orificii, acidulis penitus repletae, si arctius obturentur, saepius diffringi soleant. Hoffmann hält diese Luftart für eine schwache Säure, weil sie blaue Pflanzenfarben röthet (rationem hujus phaenomeni si inquirimus, procul dubio haec suggerenda erit, quod spiritus mineralis indolis fuerit acidiusculae), und weiß, daß sie das Eisen in den Stahlwassern aufgelöst enthält, welches Metall bei dem Entweichen jener flüchtigen Säure niederfällt (exhalante spirituoso elemento, ad ima defertur levissimus et tenuissimus croceus pulvis. Generosum enim illud principium, quum scobem illam martialem compedibus suis intra aquarum nexum detineat, discessu suo, ut aquae vehiculum haec deserat, efficit).

Erkenntniß der Kohlensäure. Fr. Hoffmann.

Hales (vgl. Seite 182) erhielt in mehreren seiner Versuche Kohlensäure, ohne diese jedoch von der gemeinen Luft zu unterscheiden. Er bemerkte, daß das Wasser der Sauerbrunnen viel mehr Luft in sich enthalte, als gewöhnliches Wasser, und glaubte, jene verdanken diesem größern Gehalt an Luft ihren eigenthümlichen Geschmack. Auch Boerhave unterschied 1732 das Gas sylvestre von der gemeinen Luft nur nach der erstickenden Wirkung des erstern. Ebenso verwechselte beide der Franzose Venel (später Professor in Montpellier), welche 1750 zwei Abhandlungen über die Säuerlinge vor der Pariser Akademie las. Er behauptete gegen Hoffmann, in den Sauerbrunnen sei Nichts, was den Namen einer Säure verdiene; ihre ausgezeichneten Eigenschaften erhalten sie nach ihm nur durch ihren großen Gehalt an Luft, und diese hielt Venel für identisch mit der atmosphärischen. Nicht in der Absicht, eine besondere Art von Luft mit Wasser zu verbinden, sondern nur der bequemern Operation wegen, schlug Venel vor, Wasser in der Art mit Luft zu sättigen und künstliche Säuerlinge zu bereiten, daß man gleiche Theile Soda und Salzsäure in einem sogleich zu verschließenden Gefäße mit Wasser zusammenbringe.

Die Ansichten, welche Venel hier entwickelt hatte, fanden in verschiedener Art Widerspruch; Einige behaupteten, der Geschmack der Säuerlinge komme nicht von der darin enthaltenen Luft; Andere, dies sei zwar der Fall, aber diese Luft sei von der gemeinen Luft verschieden. Zu den Ersteren gehörte Demachy, welcher in seinen Anmerkungen (1757) zu Juncker's Conspectus Chemiae meinte, es sei eine falsche Hypothese, als Ursache eines Geschmacks einen Körper zu betrachten, der vollkommen geschmack-

Erkenntniß der Kohlensäure.

los sei; niemals könne die alleinige Beimischung von Luft einen Körper sauerschmeckend machen. Gründlichere Kenntnisse über den eigentlichen Bestandtheil der Sauerbrunnen, obgleich sie nicht ursprünglich in dieser Richtung gehalten waren, verbreiteten Black's Arbeiten über die Kohlensäure (1757). Wie er dieses Gas als einen Bestandtheil der milden Alkalien erkannte, haben wir schon in der Geschichte der Ansichten über die Kausticität (Seite 32 ff. dies. Theils) betrachtet. Black zeigte, daß diese Luftart von der gemeinen Luft, was chemische Eigenschaften und Wirkungen auf Athmen und Verbrennung angeht, verschieden ist; daß dieselbe Luftart, welche er aus kohlensauren Alkalien durch Säuren entbinden konnte, sich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei dem Athmen bildet. Als das hauptsächlichste Kennzeichen dieser Luftart betrachtete Black ihr Vermögen, mit Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen, und namentlich den letztern aus dem Kalkwasser niederzuschlagen (die Bildung von Kohlensäure bei dem Athmen bewies er z. B., indem er die Luft durch ein Glasrohr ausathmete, welches in Kalkwasser tauchte, wo ein Niederschlag entstand); von diesem Vermögen, an Alkalien sich binden zu lassen, nannte Black diese Luftart gebundene Luft, fixe Luft; er sprach überdieß noch aus, daß sie die Alkalien bis zu einem gewissen Grade neutralisirt, also in einiger Hinsicht die Eigenschaften einer Säure hat.

Black.

Diese Untersuchung Black's, der Grundstein unserer Kenntnisse über die Kohlensäure, wurde nun rasch vervollständigt. Daß einige Chemiker, welche Black's Ansichten über die Kausticität theilten, doch die fixe Luft für nicht wesentlich von der atmosphärischen verschieden hielten, habe ich bereits (Seite 184) erwähnt. Unter Denjenigen, welche zunächst zur Anerkennung der fixen Luft als eines eigenthümlichen Körpers hinwirkten, ist Macbride *) hervorzuheben, dessen Experimental Essays über diesen Gegenstand 1764 erschienen. Er untersuchte genauer die Bildung der fixen Luft bei der Gährung oder Fäulniß vegetabilischer und thierischer Substanzen; er wies nach,

*) David Macbride, geboren 1726, starb als berühmter Wundarzt zu Dublin 1778. Seine Experimental Essays on the following subjects: 1) On the fermentation of alimentary mixtures; 2) On the nature and properties of fixed air; 3) On the respective powers and manner of acting of the different kinds of antiseptics; 4) On the scurvy, with a proposal for trying new methods to prevent or cure the same at sea; 5) On the dissolvent power of quick-lime (1764) wurden 1766 in das Französische und 1770 in das Deutsche übersetzt.

daß im frischgelassenen Blute Kohlensäure befindlich ist. Indem er die Fäulniß als auf einer Entwicklung von fixer Luft beruhend betrachtete, erklärte er die zerstörende Wirkung des Aetzkalks auf thierische Körper, weil dieser durch seine Verwandtschaft zur fixen Luft ihre Bildung, also Fäulniß, in hohem Grade befördere. Daß die fixe Luft im Gegentheil fäulnißwidrig wirkt, erkannte er zuerst. Vollständiger als Black, welcher schon aus dem allmäligen Mildwerden des gebrannten Kalks an der Luft auf einen Gehalt der Atmosphäre an fixer Luft geschlossen hatte, bewies Macbride auch diese Wahrheit, auf Versuche mit Kalk und mit ätzenden Alkalien gestützt.

Erkenntniß der Kohlensäure.

Auf Macbride folgte Cavendish (1766), dessen Versuche über diesen Gegenstand schon im I. Theile, Seite 232, Besprechung fanden. Was man bisher über die fixe Luft erkannt hatte, diente jetzt auch zur besseren Einsicht in die Bestandheile der Mineralwasser. Cavendish bewies 1767, daß die fixe Luft zwar Kalk und Bittererde aus ihrer Auflösung in Wasser fällt, in größerer Menge vorhanden aber diesen Niederschlag wieder auflöst; er erklärte so, wie sich diese Erden in natürlich vorkommenden Wassern vorfinden können, und weßhalb sie sich bei dem Kochen niederschlagen. Der Engländer Lane zeigte 1769 (was schon Fr. Hoffmann geglaubt hatte), daß die fixe Luft in den Stahlwassern das Auflösungsmittel des Eisens ist, und er fand, daß das mit solcher Luft gesättigte Wasser auch das Zink auflöst.

Cavendish.

Eine vollständigere Geschichte der fixen Luft gab nun (1774) Bergman. Er nannte diesen Körper von seinem Vorkommen in der Luft acidum aëreum, Luftsäure. Er wies nach, daß in der Atmosphäre keine Schwefelsäure enthalten ist (was Stahl [vergl. Seite 196] behauptet hatte); reines Alkali, welches vier Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen. Er bewies überzeugend, daß das in den milden Alkalien enthaltene Gas eine Säure ist; er wiederholte die Versuche über die Auflösungskraft, welche dieses Gas in Wasser gelöst auf Eisen, Zink, Mangan, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde ausübt. Er schrieb dem Gehalte an diesem Gase den erfrischenden Geschmack der Sauerbrunnen zu. Er führte den Beweis, daß dieses Gas in der Atmosphäre vorhanden ist, durch die Beobachtungen, daß die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft milde werden, daß Kieselerde, in Kali aufgelöst, sich an der Luft allmälig abscheidet, daß hier, mit einem Worte, dieselben Wirkungen langsam eintreten, welche man durch

Bergman.

Erkenntniß der Kohlensäure.

Zuleiten von vielem kohlensauren Gase schneller hervorbringen kann; er rechtfertigte so die Bezeichnung Luftsäure, womit er jenes Gas belegte. Er untersuchte die Ursache des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, und glaubte sie hauptsächlich in dem Athmungsproceß zu finden.

Auch Priestley beschäftigte sich zu jener Zeit (von 1767 an) mit der Untersuchung der Kohlensäure; seine Versuche gingen im Anfange hauptsächlich darauf, die beste Methode zur Sättigung des Wassers mit diesem Gase aufzufinden; was er später darüber äußerte, findet seinen Platz besser bei der unten folgenden Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Kohlensäure. — Lavoisier's Untersuchung über diesen Körper in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) diente zur Bestätigung der Black'schen Lehre.

Das Vorstehende zeigt, wie die Kohlensäure als ein eigenthümlicher Körper erkannt wurde. Bis zu 1823 kannte man sie nur im gasförmigen Zustande; in diesem Jahre condensirte sie Faraday zu einer Flüssigkeit, zu einem festen Körper Thilorier 1835.

Benennungen.

Ehe ich über die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlensäure berichte, will ich noch die verschiedenen Benennungen derselben hier zusammenstellen. Außer den Namen Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre heißt das kohlensaure Gas bei van Helmont manchmal auch Gas carbonum, vinorum, uvarum, musti u. s. w. Bei Fr. Hoffmann heißt es Principium spirituosum und Spiritus mineralis, seltener Spiritus sulphureus, aethereus oder elasticus. Die Benennungen als fixe Luft durch Black, und als Luftsäure durch Bergman wurden schon oben angeführt. Unter den vielen anderen Namen, welche um 1780 für dieses Gas vorgeschlagen wurden, hebe ich hier noch folgende hervor. Von dem Ursprunge desselben nannte es der Engländer Keir in seinem Treatise on the various Kinds of Gases (1777) Calcareous Gas, Kalkgas, der Franzose Bucquet (1773) acide crayeux, Kreidesäure. Für diese letztere Benennung erklärte sich auch Lavoisier in seiner Abhandlung über das Athmen der Thiere (1777). Sehr oft findet man diese Luftart aber auch als mephitische bezeichnet, und die Unbestimmtheit dieses Namens macht eine genauere Besprechung nothwendig. Mephitis hieß bei den Römern jede schädliche und erstickende Ausdünstung aus der Erde. Daher wurden die (Kohlensäure enthaltenden) Ausdünstungen in der Nähe der Vulcane Mofetten genannt; Lavoisier wandte diese Benennung auch auf das Stickgas

an (vergl. Seite 205). Es trat jetzt eine große Verwirrung in der Bedeutung des Namens: »mephitische Luft« ein; Einige bezeichneten damit das Stickgas, mehrere noch das Kohlensäuregas, welches namentlich Guyton de Morveau (1782) als acide mephitique benannte. Morveau schlug vor, alle kohlensaure Salze gemeinsam Mephites zu nennnen, und z. B. das Mephite de potasse von dem Mephite d'ammoniaque zu unterscheiden. Bei anderen Schriftstellern, namentlich mehreren Deutschen um 1780, bedeutet hingegen Mephitis jede unathembare Luftart, und da wird das kohlensaure Gas als Mephitis vinosa von dem Wasserstoffgas als Mephitis inflammabilis unterschieden. Der vielfachen Verwechselungen, die hieraus, namentlich für das Stickgas und die Kohlensäure, hervorgingen, habe ich schon Seite 215 f. erwähnt. Ihnen wurde vorgebeugt, als Lavoisier in seiner Abhandlung über die Entstehung der Luft, welche man bisher als fixe Luft oder Kreidesäure benannt habe (in den Pariser Memoiren für 1781 publicirt, aber erst nach der Entdeckung der Bestandtheile des Wassers, nach 1783, ausgearbeitet), den Namen acide carbonique oder Kohlensäure vorschlug, welcher später in die antiphlogistische Nomenclatur aufgenommen wurde.

Benennungen der Kohlensäure.

Die Kohlensäure scheint man zuerst für etwas Schwefliges gehalten zu haben, wie man denn früher jede unbekannte Säure auf die Schwefelsäure zu beziehen suchte. Darauf deutet hin des van Helmont oben (Seite 280) angeführter Ausspruch, daß das Gas der Mineralwasser dem Schwefel seinen Ursprung verdanke; darauf deutet hin Fr. Hoffmann's Benennung der Kohlensäure als Spiritus sulphureus. Stahl meinte, der eigenthümliche Bestandtheil der Säuerlinge sei keine Schwefelsäure, ließ aber die Natur desselben unbestimmt, und rechnete ihn im Allgemeinen den Mineralsalzen zu; in seinem Specimen Becherianum (1702) sagt er: Accenseri salibus mineralibus summo jure debet sal illud, quod acidulis multum favet, compositae potius quam nude acido sulphureae seu vitriolicae indolis. Oben schon sahen wir (Seite 281), wie später dieses Gas als von der gemeinen Luft nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Ansichten über seine Constitution wurden erst wieder seit 1770 etwa geäußert; Black und Cavendish hatten sich bei ihren Arbeiten (1755 und 1766) hierüber nicht ausgesprochen. Wenig Beachtung verdient die Meinung, welche Sage 1773 geltend zu machen suchte, daß die Kohlensäure Salzsäure sei, die durch Phlogistisirung Luftgestalt erhalten habe, und daß hierauf die sauren Eigenschaften jenes Körpers beruhen; nach ihm könnte

Ansichten über ihre Constitution.

Constitution der Kohlensäure.

man Salzsäure in Kohlensäure umändern, wenn man die erstere durch Destillation über Sand, der mit Oel getränkt sei, phlogistisirte.

Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile.

Gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs sprach Lavoisier die Ansicht über die Natur der Kohlensäure aus, welche noch als richtig anerkannt ist. In seinem (um Ostern 1775 der Akademie vorgelesenen) Mémoire sur la nature du principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination beschreibt er, wie Quecksilberoxyd für sich erhitzt Sauerstoffgas entwickelt, mit Kohle erhitzt hingegen Kohlensäuregas. Er bemerkt am Ende seiner Abhandlung, aus diesem Versuche gehe hervor, daß das kohlensaure Gas das Resultat der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen tauglichen Theil der Atmosphäre sei. Diese Behauptung wiederholte er in seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777). In der Abhandlung über die Wärme, welche von Lavoisier und La Place gemeinschaftlich 1783 der Akademie vorgelegt wurde (sie steht in den Memoiren derselben für 1780), wird das quantitative Verhältniß der Bestandtheile der Kohlensäure zuerst angegeben, jedoch undeutlich. 1 Gewichtstheil Kohle soll 3,3167 Sauerstoff bei dem Verbrennen verzehren, und 3,6715 Kohlensäure bilden (es ist nicht angegeben, wohin der übrige Kohlenstoff komme); 10 Gewichtstheile Kohlensäuregas enthalten 9 Theile Sauerstoff und 1 Theil eines Elements, welches die Kohle liefere; doch sei dieses nur eine ungefähre Bestimmung. In der Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (im Herbste 1783 der Akademie vorgelesen, in den Memoiren für 1781 gedruckt) beschreibt Lavoisier einen Versuch, wo er eine bestimmte Menge von Kohle durch Erhitzen mit Mennige verbrannte; er folgerte daraus, die Zusammensetzung der Kohlensäure sei 72,1 Sauerstoff auf 27,9 Kohle (richtig 72,7 auf 27,3). In einer spätern Abhandlung über die Kohlensäure, welche in demselben Jahrgange der Memoiren publicirt wurde, gaben die Versuche für das Verhältniß ihrer Bestandtheile 23,5 bis 28,9 Kohlenstoff auf 76,5 bis 71,1 Sauerstoff; Lavoisier nahm das Verhältniß 28 zu 72 als das annähernd richtigste. Dieses letztere Verhältniß legte auch Lavoisier seinen Berechnungen zu Grunde, um bei der Verbrennung organischer Substanzen aus der gebildeten Menge Kohlensäure auf den Kohlenstoffgehalt zu schließen (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1784). Dasselbe Verhältniß wird in den ersten Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie angegeben; das Atomgewicht der Kohle = 5 gesetzt, würde das des Sauerstoffs hiernach = 6,5 sein, und dieses Verhältniß der Atomgewichte beider Substanzen

stellte Dalton in seiner ersten Tafel der Atomgewichte (vgl. Theil II. Seite 371) auf.

Constitution der Kohlensäure.

Wie die Annahme des Atomgewichts der Kohle nachher noch verändert wurde, geht aus den im II. Theile, Seite 371 — 384, mitgetheilten Atomgewichtstabellen hervor. So interessant diese Bestimmung in der letztern Zeit geworden ist, so ist doch hier nicht auf eine Herzählung aller einzelnen Versuche, dieses Atomgewicht festzusetzen, einzugehen. Lavoisier's Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure kam überdies der jetzt als richtig erkannten bereits sehr nahe.

Was die Volumverhältnisse bei der Bildung der Kohlensäure betrifft, so war Lavoisier's Bestimmung weniger genau. Schon bei seinen Versuchen über die Verbrennung des Diamants (1776) gab er an, die Luft verliere an Umfang, wenn sie durch Entzündung des Diamants in ihr in Kohlensäure umgeändert werde; in seiner spätern Abhandlung über die Kohlensäure bestimmte er diese Volumsveränderung dahin, daß aus 114 Volumtheilen Sauerstoffgas 109 Volumtheile Kohlensäure werden.

Ansichten der letzten Phlogistiker.

Die Ansichten der Phlogistiker über die Zusammensetzung der Kohlensäure waren denen Lavoisier's nicht ganz so entgegengesetzt, als es sonst der Fall zu sein pflegte; doch weichen auch hier ihre Ansichten unter sich bedeutend ab. Ich erwähne nur kurz der Behauptungen, daß die Kohlensäure eigentlich nur eine abgeänderte andere, schon länger bekannte, Säure sei. Sage hatte 1773 gemeint (Seite 285), sie sei phlogistisirte Salzsäure; Priestley stellte 1774 die Ansicht auf, sie sei eine Modification der Schwefel- oder Salpetersäure, je nachdem man die eine oder die andere Säure zu ihrer Entwicklung angewandt habe; und noch 1787 glaubten Deimann und Paets van Troostwyk, die Kohlensäure bestehe immer aus der zu ihrer Entwicklung angewandten Säure und Phlogiston; in der aus Kreide durch Glühen erhaltenen aber wollten sie Salpetersäure nachgewiesen haben. — Viel verbreiteter war die Ansicht, die Kohlensäure bestehe aus Sauerstoff und Phlogiston; nur weigerte man sich, unter diesem Phlogiston speciell den gewöhnlichen Kohlenstoff zu verstehen. Diese Ansicht gründete sich darauf, daß bei der Phlogistisirung der Luft (bei dem Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen in ihr) der Sauerstoff verschwindet und fixe Luft mit Stickgas übrig bleibt. Macquer, später auch Priestley und viele Andere waren der Meinung, Kohlensäure und Stickstoff seien Verbindungen von Phlogiston mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Priestley meinte

Ansichten der letzten Phlogistiker über die Constitution der Kohlensäure.

nun, die Kohlensäure sei ein Mittelding zwischen Sauerstoff und Stickstoff; Macquer hingegen hielt den Stickstoff für das Mittelding zwischen Kohlensäure und Sauerstoff. Scheele stimmte hiermit insoweit überein, als der Stickstoff mit der Kohlensäure die Eigenschaft theile, ein Licht auszulöschen, und mit Sauerstoff die, Kalkwasser nicht zu trüben; aber während Macquer annahm, Sauerstoff enthalte kein Phlogiston, Stickstoff mehr, und Kohlensäure am meisten, glaubte Scheele, in der Kohlensäure sei kein Phlogiston, aber wohl in dem Sauerstoff. — Hauptsächlich wurde die Ansicht, Kohlensäure sei phlogistisirter Sauerstoff, durch Kirwan seit 1780 geltend gemacht: Kohlensäure bilde sich, wenn man ein Metall verkalke, d. h. seines Phlogistons beraube, und bleibe mit dem Metallkalke vereinigt; ebenso sei Kohlensäure in allen Säuren enthalten; sie sei zusammengesetzt aus 14,7 Phlogiston auf 85,3 Sauerstoff. Kirwan's Ansichten, deren ausführliche Entwicklung hier zu weit führen würde, wurde vertheidigt von Priestley in einigen seiner späteren Schriften, von Fontana, Volta, Watt, Westrumb und vielen Anderen; bestritten von Scheele, Cavendish, Gren und Mehreren. Alle diese widersprechenden Meinungen, deren Zahl sich leicht durch Berücksichtigung weniger ausgezeichneter Chemiker der damaligen Zeit vermehren ließe, verschwanden endlich vor der Anerkennung der wahren Zusammensetzung der Kohlensäure, wie diese schon Lavoisier angegeben hatte, und diese Anerkennung erfolgte hauptsächlich, nachdem man die Kohlensäure zerlegen, den Kohlenstoff aus ihr isolirt darstellen konnte. Dies wurde zuerst durch Smithson Tennant bewirkt, welcher 1791 die Analyse ausführte, indem er Phosphordämpfe über glühenden kohlensauren Kalk leitete.

Kohlenstoff.

Aus der Bildung von Kohlensäure wurde nun erkannt, welche Substanzen Kohlenstoff enthalten, und was als reiner Kohlenstoff zu betrachten sei. Wir wollen hier einige Angaben über die Erkenntniß der organischen Kohle, des Graphits und des Diamants zusammenstellen.

Organische Kohle. Zusammensetzung.

Die organische Kohle zog früher die Aufmerksamkeit der Chemiker hauptsächlich dadurch auf sich, daß sie sich für sie als ein vollkommen unauflöslicher Körper erwies. Zu den wunderbaren Eigenschaften des allgemeinen Auflösungsmittels, des Alkahests, wurde daher auch gerechnet, daß es selbst Kohlen auflösen solle (vgl. Seite 242 f. des II. Theils). In der phlogistischen Theorie erlangte die Kohle viele Wichtigkeit, weil man sie als den an Phlogiston

reichsten Körper betrachtete. — Bei seinen Versuchen über die Bildung der Kohlensäure (1784) bemerkte Lavoisier, daß gewöhnliche Kohle bei dem Verbrennen außer dieser Säure auch Wasser giebt; er schloß hieraus auf den Wasserstoffgehalt der organischen Kohle, welcher sich manchmal bis auf $^1/_8$ ihres ganzen Gewichts belaufen könne; doch glaubte er, daß man den Wasserstoff durch starkes Calciniren ganz austreiben könne. Kirwan zeigte hingegen 1785, daß selbst Kohle, welche sehr lange bei Rothglühhitze calcinirt worden sei, bei dem Erhitzen mit Schwefel Schwefelwasserstoff ausgebe, was Berthollet 1802 bestätigte; auch Cruikshank fand 1801, daß noch so stark calcinirte Kohle bei dem Erhitzen mit einem Metalloxyd etwas Wasser erzeugte. So wurde der Wasserstoffgehalt der organischen Kohle erwiesen und später noch mehrfach bestätigt. — Daß die thierische Kohle gewöhnlich Stickstoff enthält, ihn aber bei starkem Glühen vollständig verliert, zeigte Bussy 1822. — Früher hatte Guyton de Morveau (1799) die organische Kohle und den Graphit als Kohlenstoffoxyde betrachtet, und nur den Diamant als reinen Kohlenstoff.

Zusammensetzung der Kohle.

Fontana entdeckte 1777, daß die Kohle, wenn sie frischgeglüht unter Quecksilber erkaltet wird, das Vermögen hat, jede Luftart zu absorbiren. Gleichzeitig bemerkte Scheele diese Wirkung der frischgeglühten Kohle auf atmosphärische Luft. Fontana's Versuche wurden durch Priestley und Andere bestätigt; der Graf von Morozzo wies 1783 nach, daß die Absorption verschieden groß sei, je nach der verschiedenen Natur der Gasarten und der angewandten Kohle selbst. Genauere Versuche darüber machte Th. v. Saussure 1812 bekannt.

Absorptionsvermögen.

Die reinigende Wirkung, welche Holzkohle auf schmutzige Flüssigkeiten ausübt, entdeckte Lowitz in Petersburg 1785; auf die kräftigere Wirkung der thierischen Kohle machte Figuier 1810 aufmerksam.

Daß der Graphit im Wesentlichen Kohlenstoff ist, wurde 1779 erkannt. — Unmöglich ist es, zu entscheiden, ob die Alten mit einer der Benennungen, welche bei ihnen für metallisch aussehende abfärbende Substanzen gebraucht sind (plumbago, molybdaena, molybdoides u. a.), das Reißblei oder den Graphit besonders bezeichnet haben, oder ob er ihnen nur bekannt war (auf diese Namen werde ich bei der Geschichte des Molybdäns zurückkommen). Die ersten zuverlässigen Angaben über die Bekanntschaft mit diesem Mineral leiten sich aus den Schriftstellern ab, welche unzweideutig der Bleistifte erwähnen. Zuerst thut dieses Conrad Geßner, wel-

Graphit.

Graphit. cher in seinem Buche de rerum fossilium figuris (1565) einen solchen Bleistift abbilden ließ, und dazu bemerkt: Stylus inferius depictus ad scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, quod aliquos stimmi Anglicum vocare audio) genere, in mucronem derasi, in manubrium ligneum inserti. Ausführlicher beschreibt das Reißblei Cäsalpinus in seiner Schrift de metallicis (1596): Puto molybdoidem esse lapidem quendam in nigro splendentem colore plumbeo, tactu adeo lubrico, ut perunctus videatur, manusque tangentium inficit, colore cinereo, non sine aliquo splendore plumbeo.

Seit jener Zeit ist das Reißblei bekannt, allein seine chemische Natur wurde erst viel später entdeckt. Man hielt es für eine dem Talk verwandte Substanz, wegen der Aehnlichkeit, die es mit diesem in der Weichheit und bei dem Anfühlen, auch hinsichtlich der Feuerbeständigkeit, hat; es verglich es damit schon der Italiener Imperato 1599, und noch Wallerius ordnete das Reißblei um 1760 dem Talke zu. Allgemein war aber auch die Ansicht verbreitet, der erstere Körper enthalte Blei; darauf deuten hin die Namen Plumbago und Reißblei, welcher letztere aus der italienischen Bezeichnung grafio piombino entstanden zu sein scheint, die schon im 16. Jahrhundert, in Imperato's Historia naturale (1599), vorkommt; ebenso wie die zwei letzteren Benennungen auf den Gebrauch des Minerals hindeuten, thut dies auch das Wort Graphit (γράφω, ich schreibe).

Pott suchte 1740 zu zeigen, daß das Wasserblei oder Plumbago kein Blei enthalte; aber seine Untersuchung ist der Art, daß sich kaum mit Sicherheit angeben läßt, ob er Graphit oder Schwefelmolybdän (welche beiden Substanzen damals stets noch verwechselt wurden) vor sich gehabt hat. Die Confusion in dieser Beziehung dauerte fort, bis Scheele die wahre Constitution des Schwefelmolybdäns und des Graphits kennen lehrte. Von dem letztern zeigte er 1779, daß er bei dem Verbrennen mit Salpeter sich fast ganz in Kohlensäure verwandle, und daß er, mit Arseniksäure erhitzt, diese unter Entwicklung von Kohlensäure zu arseniger Säure mache; er schloß, der Graphit sei eine Art mineralischer Kohle, welche viele fixe Luft (Kohlensäure) und Phlogiston enthalte. Das Eisen, welches er gleichfalls in dem Graphit wahrgenommen hatte, erklärte er für einen unwesentlichen Bestandtheil desselben; endlich schloß er noch, auch in dem Gußeisen sei Graphit enthalten.

Diamant. Um diese Zeit war auch schon der Diamant als reiner Kohlenstoff erkannt. — Seit den ältesten Zeiten als Kostbarkeit geschätzt, war der Dia-

mant zugleich auch als eins der unvergänglichsten Dinge betrachtet worden, zu welcher Ansicht vorzüglich seine große Härte Anlaß gegeben hatte. Ueber seine chemische Beschaffenheit wird lange nichts Bestimmtes ausgesprochen; bis zu 1770 etwa scheint man ihn den kieseligen Körpern beigezählt und als eine reinere und härtere Art von Bergkrystall betrachtet zu haben. Bergman bewies bald darauf (1777), durch die Untersuchung, wie sich der Diamant vor dem Löthrohr zu Flüssen verhält, daß Kieselerde nicht in ihm enthalten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die terra nobilis oder Edelerde, als seinen hauptsächlichsten Bestandtheil an; als aber fast gleichzeitig die Verbrennbarkeit des Diamants außer Zweifel gesetzt wurde, so ordnete ihn Bergman (in seiner Sciagraphia 1782) den Erdharzen zu.

Diamant.

Die Verbrennlichkeit des Diamants war schon früher erkannt worden, ohne daß sich jedoch die Chemiker viel darum bekümmert hätten. Kunkel zwar sagte noch bestimmt aus, der Diamant sei im Feuer unveränderlich, wie er aus den Versuchen wisse, die durch Herzog Friedrich von Holstein veranlaßt worden seien, wo Kunkel's Vater Diamanten beinahe dreißig Wochen in seinem Goldofen erhitzt habe. Doch vermuthete schon Newton aus dem großen Refractionsvermögen des Diamants, er möge verbrennlich sein, und die Versuche, welche auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. von Toscana zu Florenz durch Averami und Targioni 1694 und 1695 angestellt wurden, zeigten, daß der Diamant in dem Focus eines starken Brennglases völlig verschwindet. Einer der Nachfolger jenes Fürsten, der nachherige deutsche Kaiser Franz I., ließ 1751 diese Versuche in der Art wiederholen, daß für ungefähr 6000 Gulden Diamanten und Rubine während 24 Stunden in heftigem Feuer gehalten wurden; die Diamanten verschwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. Diese letzteren Versuche sollen dadurch veranlaßt worden sein, daß Kaiser Franz von einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen der Diamanten erhalten hatte, welche man prüfen wollte.

Nun fingen auch die Naturforscher an, mit dieser Erscheinung sich zu beschäftigen. D'Arcet beschrieb 1766 in seinem Mémoire sur l'action d'un feu égal, violent — — sur un grand nombre de terres, de pierres etc. Versuche, in welchen er Diamanten durch das Feuer eines Porzellanofens verflüchtigt hatte; die Verflüchtigung fand Statt, wenn der Diamant in ganz verschlossenen oder wenn er in durchlöcherten Porzellantiegeln erhitzt worden war. Die Pariser Akademie, welcher er seine Versuche

Diamant. vorlegte, verlangte eine Wiederholung derselben, und d'Arcet fand jetzt, daß der Diamant in einer vollkommen luftdicht schließenden Hülle von Porzellanmasse sich nicht verflüchtigte. Jetzt beschäftigten sich viele Chemiker mit der Untersuchung dieser Verflüchtigung. Macquer beobachtete in einem mit d'Arcet, Rouelle und Anderen angestellten Experimente zuerst (1771), daß der Diamant bei seiner Verflüchtigung mit einer Flamme umgeben ist; es war dies die erste Beobachtung, daß der Diamant wirklich verbrennt. Sie wurde bald bestätigt durch Macquer selbst in Gemeinschaft mit Cadet und Lavoisier, durch d'Arcet und Rouelle und Andere. Es zeigte sich, daß der Diamant nur bei Berührung mit Luft verschwindet und dabei verbrennt. 1773 stellte Lavoisier mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Versuche an, wo der Diamant der Wirkung eines großen Brennglases ausgesetzt wurde. Sie constatirten aus Beobachtungen, wo der Diamant sich bei der Verbrennung in einer mit Wasser oder Quecksilber abgesperrten Glocke befand, daß sich bei seiner Verbrennung Kohlensäure bildet, gerade so, als ob man Kohle zu den Versuchen anwende.

Es wurde darauf hin der Diamant mit der Kohle zusammengestellt. Ihre Identität wurde später noch durch viele Beobachter außer Zweifel gestellt. Smithson Tennant, welcher Diamanten mittelst Salpeter oxydirte, zeigte (1796), daß gleiche Gewichte von Kohle und Diamant gleichviel Kohlensäure geben. Die Identität wurde weiter bestätigt durch Guyton de Morveau 1799 (wo er Schmiedeisen durch Behandlung mit Diamant in Stahl verwandelte) und 1808, durch Mackenzie 1800, durch Allen und Pepys 1807, welche aus Graphit, Holzkohle und Diamant nahe dieselbe Menge Kohlensäure durch Verbrennung erhielten; durch H. Davy 1814, der sich zu Florenz desselben Brennglases dazu bediente, welches bei den Versuchen unter Cosmus III. 1694 angewandt worden war. Es wurde durch diese Versuche zugleich die Unrichtigkeit der Vermuthung dargethan, welche Biot und Arago 1806 ausgesprochen hatten, der Diamant möge, seinem Refractionsvermögen nach zu urtheilen, mindestens $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasserstoff enthalten. Die späteren Versuche über die Verbrennung des Diamants wurden hauptsächlich zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure angestellt, und sind bekannt.

Kohlenoxyd.

Frühere Wahrnehmungen desselben.

Lange Zeit hielt man die Kohlensäure für das einzige Oxyd des Kohlenstoffs, und am wenigsten vermuthete man, daß eine brennbare niedrigere Oxydationsstufe als brennbares Gas existire. Diese niedrigere Oxydationsstufe, das Kohlenoxydgas, wurde mit dem Wasserstoffgas verwechselt, als man sie zuerst isolirt darstellen lernte. Ich übergehe hier die früheren unbestimmten Angaben über die Dämpfe glühender Kohlen, auf deren Schädlichkeit namentlich Fr. Hoffmann in seinem »Bedenken von dem tödtlichen Dampf der Holzkohlen« 1716 aufmerksam machte, weil diese Angaben nicht auf die Kenntniß einer besondern Gasart hinführten. — Das Kohlenoxyd sammelte zuerst Lassone; in seinen Versuchen über Gase, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1776 abgedruckt sind, spricht er auch von der Darstellung brennbaren Gases durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle; die so erhaltene Luft konnte er nicht zum Detoniren bringen, wenn er sie mit gemeiner Luft gemischt abbrannte; sie brannte mit blauer Flamme, und wurde durch Salpetergas nicht geröthet. In seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777) sagt Lavoisier, bei der Calcination des Alauns mit Kohle entwickle sich neben der Kohlensäure ein brennbares Gas, welches von der aus Metallen mit Säuren dargestellten brennbaren Luft verschieden sei; es sei nicht so entzündlich, verpuffe mit gemeiner Luft gemischt fast gar nicht, und gebe bei der Verbrennung Kohlensäure. Diese Luftart verwechselten aber damals fast Alle mit dem Wasserstoffgas; Macquer machte 1778 nur darauf aufmerksam, wie das entzündliche Gas, je nachdem man es bereitet habe, Knallluft bilden könne, oder nicht. Auch diese Unterscheidung wurde vernachlässigt; Priestley erwähnte 1783, daß sich entzündliche Luft durch Erhitzung von Hammerschlag mit Holzkohle bereiten lasse; Guyton de Morveau sprach 1784 in einer Schrift über Aërostaten davon, daß man das brennbare Gas auch durch Reduction des Zinkkalks mit Kohle erhalten könne; Lavoisier und Meusnier, welche 1784 eine Abhandlung über die Zerlegung des Wassers vor der Pariser Akademie lasen, beschrieben darin als die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, daß sich das Wasser zerlege, der Wasserstoff frei werde und der Sauerstoff mit der Kohle Kohlensäure bilde; alle entzündliche Luft, welche hierbei entsteht, hielten sie für reines Wasserstoffgas. So wurde zu jener Zeit die Bildung von Kohlenoxyd noch öfters beobachtet, aber dieses Gas wurde nicht von dem Wasserstoff unterschieden; bestimmt betrachtete noch Four-

Kohlenoxyd. croy 1793 das erstere Gas als wesentlich übereinstimmend mit dem Wasserstoff (vergl. Seite 262).

Eine Berichtigung dieser Verwechselung wurde erst dadurch veranlaßt, daß man ein entzündliches Gas sich in Fällen entwickeln sah, wo die antiphlogistische Theorie eine Ausscheidung von Wasserstoff nicht erklären konnte. Priestley. Priestley machte zuerst auf einen solchen Fall aufmerksam; während man früher empirisch die Umstände aufgezeichnet hatte, wo ein entzündliches Gas entsteht, suchte er zuerst aus einem solchen Falle einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie herzuleiten, und gab dadurch zu der Unterscheidung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds Anlaß, weßhalb er auch gewöhnlich als der Entdecker der letztern Gasart genannt wird.

In seinen Observations on the doctrine of phlogiston and the composition of water (1796) hob Priestley zuerst hervor, daß Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen gemischt bei dem Erhitzen brennbare Luft ausgebe, während nach Lavoisier's Theorie sich hier nur Kohlensäure entwickeln dürfe. Es widerlege dieses Factum das antiphlogistische System, während es seine Ansicht bestätige, daß die Oxyde Wasser enthalten, und daß brennbare Luft (Wasserstoff) phlogistisirtes Wasser sei; der Vorgang sei der, daß die Kohlen an den Hammerschlag Phlogiston abgeben und ihn so reduciren, zugleich aber das Wasser, welches sie austreiben, phlogistisiren und zu brennbarer Luft machen; daß brennbare Luft so entstehe, zeige sich dadurch, daß wenig Wasser über glühende Kohlen geleitet ganz zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. — Dieser Einwurf Priestley's kam den Antiphlogistikern sehr ungelegen, denn sie konnten ihn damals nicht beseitigen. Adet suchte in seiner Widerlegung von Priestley's Schrift die Erscheinung daraus zu erklären, daß selbst die am stärksten calcinirte Kohle noch Wasserstoff zurückhalte, welcher nur ausgetrieben werden könne, wenn man auf die Kohle noch einen andern Körper einwirken lasse; und Berthollet und Fourcroy, welche 1798 dem Nationalinstitut einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften erstatteten, schienen des Letztern Ansicht zu theilen. Diese Erklärung widerlegte indeß Priestley in seinem letzten Werke: the doctrine of phlogiston established etc. (1800) so überzeugend, daß selbst Anhänger der antiphlogistischen Theorie ihm darin beistimmen mußten, Adet's Erklärung könne nicht die richtige sein. Priestley behauptete hier noch, daß das brennbare Gas auch entstehe, wenn man kohlensauren Baryt mit Hammerschlag stark erhitze.

Unter diesen Anhängern der antiphlogistischen Theorie war auch James Woodhouse, Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia. Er stellte 1800 eine große Reihe von Versuchen über die Bildung der brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag an, und zeigte, daß man dieselbe auch mit Zink=, Kupfer=, Blei=, Braunstein= und Wismuthoxyd erhalten könne. Er vertheidigte gegen Priestley, daß in diesen Oxyden Sauerstoff enthalten sei, und bewies gegen Adet, daß die Entstehung der brennbaren Luft nicht auf einer Austreibung von Wasserstoff aus der Kohle beruhe. Er zeigte weiter, daß die entstehende brennbare Luft nicht reiner Wasserstoff sei, sondern Kohle enthalte, doch glaubte er, die Kohle sei hier mit Wasserstoff verbunden, und somit seien die Versuche alle Priestley's Theorie sehr günstig und Lavoisier's Ansichten widersprechend.

Kohlenoxyd. Woodhouse.

Gleichzeitig mit Woodhouse beschäftigte sich in England Cruikshank mit diesem Gegenstande. Er stellte dieselben Versuche an, wie Woodhouse, erkannte aber sogleich aus dem verhältnißmäßig großen specifischen Gewichte des brennbaren Gases, daß es kein Kohlenwasserstoff sein könne. Er fand, daß dasselbe mit Sauerstoff verbrannt Kohlensäure giebt, aber zu seiner Verbrennung weniger Sauerstoff braucht, als in der entstehenden Kohlensäure enthalten ist. Er schloß hieraus, das brennbare Gas müsse selbst sauerstoffhaltig sein, und nannte es deßhalb gaseous oxyde of carbone, Kohlenoxydgas. Er fand weiter, daß die von Priestley aus kohlensaurem Baryt mit Hammerschlag erhaltene brennbare Luft dasselbe Gas ist, und daß man es noch reichlicher erhalten kann, wenn man kohlensauren Kalk mit Eisenfeile glüht. Er bestimmte noch, daß das Kohlenoxydgas bei dem Verbrennen fast ein gleiches Volum Kohlensäure giebt (20 Maaß des erstern 19 Maaß der letztern), und daß sich keine erhebliche Menge Wasser bildet; er schloß hieraus, daß das Kohlenoxyd keinen Wasserstoff enthalte. Er glaubte, daß Priestley's Einwürfe gegen das antiphlogistische System durch seine Erklärung beseitigt seien; er untersuchte noch die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, und hielt die sich entwickelnden Gase für Kohlensäure und Kohlenwasserstoff.

Cruikshank.

Auch in Frankreich wurden Versuche über diesen Gegenstand angestellt; Guyton de Morveau, mit dem Berichte über Woodhouse's Abhandlung beauftragt, veranlaßte Clément und Désormes zu einer Untersuchung. Hinsichtlich der Constitution des neuen brennbaren Gases kamen diese (1801) zu denselben Resultaten, wie Cruikshank; eine neue Bestä=

Clément und Désormes.

Kohlenoxyd. tigung dafür gab noch ihre Entdeckung, daß sich Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandeln läßt, wenn man die erstere über glühende Kohlen leitet; sie bestimmten die Zusammensetzung des Kohlenoxyds genauer, und ermittelten richtiger als Cruikshank, was bei der Einwirkung von Wasser auf glühende Kohlen vor sich geht, wo sie als Resultate des Processes Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff fanden.

Berthollet. Berthollet im Gegentheil behauptete (1801), daß in die Zusammensetzung des Kohlenoxyds auch Wasserstoff eingehe; jede Kohle enthalte Wasserstoff, und das brennbare Gas, welches aus der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyde entstehe, gleichfalls. Er suchte gegen Clément und Désormes, welche den Wasserstoffgehalt des Kohlenoxyds leugneten, geltend zu machen, daß das Kohlenoxyd specifisch leichter sei, als die Kohlensäure, obgleich in dem erstern mehr Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden sein solle, als in der letztern, und er behauptete, es gebe keine Gasart, welche specifisch leichter sei, als der leichteste ihrer Bestandtheile. Dies solle aber bei dem Kohlenoxydgas der Fall sein; die wahre Ursache sei indeß der Wasserstoffgehalt. Die Bildung von Wasser werde bei der Verbrennung nicht sichtbar, weil dieses sich mit der Kohlensäure innig verbinde. Noch 1803 vertheidigte er in seiner Statique chymique den Wässerstoffgehalt des sogenannten Kohlenoxyds, welches er deßhalb auch hydrogène oxi-carburé nannte. Seine Ansicht fand übrigens keine Zustimmung, obgleich auch Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Brolik 1802 noch weiter gingen und behaupteten, das sogenannte Kohlenoxyd enthalte gar keinen Sauerstoff, sondern nur Kohle und Wasserstoff. Ihnen antwortete Fourcroy noch 1802, während Clément und Désormes zu derselben Zeit die Behauptungen von Berthollet widerlegten, so daß man die Constitution des Kohlenoxyds als seit jener Zeit anerkannt betrachten kann.

Kohlenwasserstoff. Aehnlich, wie das Kohlenoxyd, wurden auch die verschiedenen gasförmigen Verbindungen von Kohle und Wasserstoff längere Zeit mit dem letztern verwechselt. Aber auch noch nach der Erkenntniß, welche Bestandtheile in den letzteren Gasen enthalten sind, herrschte lange eine große Unsicherheit in der Hinsicht, wie viele Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff als selbstständige anzunehmen seien. Wie dieser Gegenstand aufgeklärt wurde, läßt sich ohne weitläufigeres Eingehen in die Zahlenresultate jeder

einzelnen Untersuchung kaum angeben; wir wollen hier nur das Wichtigste von der Entdeckung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases berichten.

Kohlenwasserstoff.

Wahrgenommen war das letztere Gas seit langer Zeit. Plinius erwähnt der brennbaren luftförmigen Effluvien aus verschiedenen Gegenden der Erde. Basilius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, welche in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, welche vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indeß diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Gestein, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwettern spricht Libavius um 1600; im 17. und 18. Jahrhundert werden viele Beschreibungen von Explosionen in Bergwerken, namentlich in Kohlengruben, gegeben, ohne daß indeß über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmtere Ansicht aufgestellt würde.

Als man nun 1770 sich mit dem Studium der künstlichen Gase eifriger zu beschäftigen begann und alle entzündlichen Luftarten als Eine Art von Gas ausmachend zusammenfaßte, verwechselte man auch Kohlenwasserstoffverbindungen vielfach mit dem eigentlichen entzündlichen Gas, dem Wasserstoff. So verwechselte man damit die entzündliche Luft, welche bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper sich entwickelt, so die Gase, welche aus Alkohol, der durch glühende Röhren geleitet wird, entstehen, so die Luft, welche man aus Weingeist mit Vitriolöl hervorbringt, u. a. (vergl. Seite 262). Den ersten Anlaß, daß diese verschiedenen Luftarten von dem reinen Wasserstoffgas unterschieden wurden, gab die Beobachtung, daß einige entzündliche Gase bei ihrer Verbrennung Kohlensäure bilden, was das reine Wasserstoffgas nicht thut, und daß sie sehr verschiedene Mengen Sauerstoffgas zur Verbrennung nöthig haben.

Es machte hierauf zuerst Volta aufmerksam, welcher das entzündliche Sumpfgas 1776 genauer untersuchte. Diese Luft war schon früher manchmal der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, mehr indeß in Bezug auf ihre gesundheitswidrigen Eigenschaften, als hinsichtlich ihrer chemischen Constitution. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indeß auf eine bestimmte Weise seiner Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta, und verglich dieses Sumpfgas mit den auf andere Art zu erhaltenden entzündlichen Luftarten. Er gab bereits an (in seinen Lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi, 1776), das aus Metall und Säure gewonnene ent=

Kohlenwasserstoff.

zündliche Gas erfordere zu seiner Verbrennung die Hälfte, die Sumpfluft das Doppelte, das durch Destillation von Oel erhaltene Gas etwa das Vierfache seines Volums an Sauerstoffgas. Von diesen Verschiedenheiten, von der Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung, und endlich von dem abweichenden specifischen Gewichte, nahm man Anlaß, schweres oder kohlehaltiges entzündliches Gas von dem leichten oder Wasserstoffgas zu unterscheiden.

Die Sumpfluft untersuchte nun zunächst Berthollet genauer (1785), ohne indeß zu einem bestimmten Resultate zu kommen, außer dem, daß dieses Gas Kohle und Wasserstoff enthalte und daß ihm im natürlichen Zustande immer Stickgas beigemengt sei. — Die erste der Untersuchungen, welche eigentlich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffgase begründeten, war die von Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Bondt (1795), und diese betraf vorzüglich das ölerzeugende Gas.

Die erste Beobachtung darüber, daß sich bei der Vermischung von Weingeist und Vitriolöl ein brennbares Gas bilde, scheint Becher gemacht zu haben; wenigstens läßt sich nur auf dieses Gas oder auf entstandene Aetherdämpfe beziehen, was er in der Physica subterranea (1669) sagt: Evidens demonstratio ignis est in spiritu vini et oleo vitrioli, utroque probe rectificato. Quam primum enim confunduntur, ignem concipiunt, qui vase obstructo exstinguitur, aperto rursus incenditur. (Er sagt nichts davon, daß sich Feuer in der Nähe des Gefäßes befand, wie es ohne Zweifel der Fall war.) Diese Beobachtung Becher's wurde nachher für irrig gehalten, weil man darin eine Angabe zu finden glaubte, das Vitriolöl allein entzünde den Weingeist in der Art, wie ätherische Oele durch Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet werden. — Die erste spätere Nachricht über das entzündliche Gas aus Weingeist und Schwefelsäure ist eine Angabe von Ingenhouß in Priestley's Experiments and observations relating to various branches of natural philosophy (T. I, 1779), daß der Erstere bei einem gewissen Enée zu Amsterdam ein solches Gas aus jenen Körpern habe darstellen sehen. Man hielt das so bereitete Gas immer noch für identisch mit der eigentlichen entzündlichen Luft, und zwar für eine sehr gute Art davon, weil sich damit eine so kräftige Knallluft bereiten läßt. So betrachteten es auch Deimann und Paets van Troostwyk 1781; eine genauere Kenntniß dieses Gases wurde durch die

Untersuchung erlangt, welche diese Gelehrten gemeinschaftlich mit Bondt und Lauwerenburgh 1795 anstellten. Sie ermittelten sein specifisches Gewicht zu 0,91 (richtig 0,97), als seine Bestandtheile fanden sie Kohlenstoff und Wasserstoff, und sie stellten fest, daß es keinen Sauerstoff enthalte. Sie entdeckten endlich die Verbindung, welche es mit Chlorgas eingeht. Sie nannten jenes Gas öliges Gas (gaz huileux), welche Bezeichnung Fourcroy in ölbildendes Gas (gaz oléfiant) umänderte. Noch zwei von diesem Gas verschiedene Kohlenwasserstoffe glaubten sie zu erhalten, indem sie Aether oder Weingeist durch glühende Glasröhren streichen ließen (es waren Mischungen von ölbildendem Gas und Sumpfgas). Ueber die Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden jetzt sehr abweichende Ansichten geäußert, deren Verschiedenheit dadurch noch vergrößert wurde, daß Berthollet 1801 in einigen Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil annahm und die hydrogènes carbonés von den hydrogènes oxycarbonés unterschieden wissen wollte. W. Henry in Manchester, welcher 1805 die bei der Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. sich entwickelnden Gasarten untersuchte, nahm zuerst nur zwei gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff an, das Kohlenwasserstoffgas (die Sumpfluft) und das ölbildende Gas, und er behauptete, die bei der Destillation organischer Körper sich entwickelnde Luft, welche Sauerstoff, Kohle und Wasserstoff enthält, sei nur ein Gemenge aus Kohlenoxyd mit einem Kohlenwasserstoff oder reinem Wasserstoff. Berthollet hielt indeß an seiner Ansicht über oxydirte Kohlenwasserstoffe fest, welche sich bei der Destillation von organischen Körpern oder bei dem Durchleiten von Weingeist oder Aether durch glühende Röhren bilden sollen, worin ihm Th. v. Saussure, Thomson u. A. beistimmten, und Murray glaubte sogar, alle kohlehaltigen brennbaren Gase seien oxydirte Kohlenwasserstoffe. Henry's Ansicht wurde indeß durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht; Brande's noch 1820 ausgesprochene Meinung, daß es nur eine einzige Verbindung von Kohle mit Wasserstoff, das ölerzeugende Gas, gebe, wurde durch Henry 1821 widerlegt.

Kohlenwasserstoff.

Die Existenz von nicht gasförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff behauptete zuerst Lavoisier; in seiner Abhandlung über die Bildung der Kohlensäure (in den Pariser Memoiren für 1781) wandte er die Erkenntniß, wie die Kohlensäure und das Wasser zusammengesetzt sind,

Kohlenwasserstoff.

dazu an, aus den Verbrennungsproducten des Wachses auf seine Zusammensetzung zu schließen, und er glaubte, es enthalte 87 Gewichtsprocente Kohlenstoff und 13 Wasserstoff. Diese Behauptung erwies sich als unrichtig, und die bekannten Kohlenwasserstoffe blieben auf gasförmige beschränkt. Th. v. Saussure zeigte später an ätherischen Oelen, daß flüssige Kohlenwasserstoffe existiren können, und leitete damit die Kenntniß der großen Zahl jetzt untersuchter Körper von dieser Art ein. Diese Untersuchungen, ebenso wie die von Faraday (1825) über Kohlenwasserstoffe, welche sich durch Compression des Leuchtgases erhalten lassen, gehören einer neuern Zeit an, als hier zu betrachten ist.

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Homer spricht von ihm als einem Räucherungsmittel, und als solches wurde der Schwefel namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewandt. Auch als Heilmittel wurde er bald gebraucht. In Bezug hierauf unterscheidet Dioskorides bereits zwei Arten, *θεῖον ἄπυρον* und *θεῖον πεπυρωμένον*, ungebrannten (reinen gediegenen) Schwefel und gebrannten (ausgeschmolzenen). Doch wird von ihm nicht angegeben, wie und aus was das Ausschmelzen vorgenommen wurde, nach Plinius' Bericht aber scheint dieses nie mit einem Schwefelmetall, sondern immer mit unreinem gediegenem Schwefel, zur Trennung der Erde, vorgenommen worden zu sein. Wie man den Schwefel aus Erzen bei dem Rösten derselben gewinnen kann, beschrieb zuerst Agricola in seiner Schrift de re metallica.

Die Darstellung der Schwefelmilch findet man zuerst bei Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Er schreibt vor, den Schwefel auf folgende Art zu präpariren: Sulphur vivum clarum et gummosum tere subtilissime, et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, quousque clarum videtur; quo facto extrahe et move cum baculo, et caute extrahe illud, quod cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum, et impone ei quartam ejus de aceto bono, et ecce totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quoad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. Allen späteren Chemikern ist die Schwefelmilch wohlbekannt; daß sie weder oxydirter noch wasserstoffhaltender Schwefel sei, wie einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts glaubten, bewies Bucholz 1807. — Die Schwefelblumen finde

Schwefel. ich zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt, jedoch ohne Angabe ihrer Darstellung; er spricht davon wie von einer bekannten Sache. Die Bereitung derselben beschreiben Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert.

Als Lösungsmittel des Schwefels erwähnt Geber außer der Aetzlauge auch des Königswassers. Daß starke Salpetersäure den Schwefel auflöst, wußte Lull. Die Löslichkeit des letztern in Baumöl, Wachholderöl, Leinöl oder Terpentinöl kannte Basilius Valentinus, und nannte schon das so entstehende Präparat Schwefelbalsam.

Hinsichtlich des Vorkommens des Schwefels werde ich unten bei den Schwefelmetallen angeben, wie man ihn in diesen erkannte. Sein Vorkommen in Pflanzen wies zuerst Deyeux 1781 nach. — Daß der gewöhnliche Schwefel oft mit Arsenik verunreinigt ist, entdeckte Westrumb 1793.

Aeltere Ansichten über die Natur des Schwefels. Was die theoretischen Ansichten über den Schwefel betrifft, so habe ich vieles hierher Bezügliche schon in der Geschichte der Ansichten über die Elemente (Seite 271 ff. im II. Theil) und in der Geschichte der Ansichten über die Metalle und die Verbrennung (S. 102 u. 106 ff. dies. Thls.) angeführt. Wir sahen hier, wie unbestimmt die Begriffe über den Schwefel früher waren, wie alles Brennbare als Schwefliges bezeichnet wurde, wie man Schwefel in den Metallen, Schwefelsäure in der Luft (vergl. S. 196) zu finden glaubte, wie jeder Körper von unbekannter Constitution (wie z. B. die Kohlensäure, vergl. Seite 285) in dubio als schwefliger betrachtet wurde. Ich will hier noch über einige frühere Meinungen über den eigentlichen darstellbaren Schwefel berichten.

Geber meint in seiner Summa perfectionis magisterii, in dem Schwefel sei etwas Oeliges enthalten: Dicimus igitur, quod Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; et cum indurata fuerit, Sulphur vocatur. Habet siquidem sulphur fortissimam compositionem, et est uniformis substantiae in suis partibus omnibus, quia homogeneum est; ideoque non aufertur ejus oleum ab ipso per destillationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus. In derselben undeutlichen Weise äußerte man sich noch lange über die Constitution des Schwefels; bei mehreren scholastischen Schriftstellern findet man ihn als eine metallische, fettige Substanz bezeichnet. Auch Kunkel, ob er gleich in seinen »Chymischen Anmerkungen von den Principiis chymicis« (1677) Schwe-

felsäure und brennbaren Stoff als die Hauptbestandtheile des Schwefels anerkennt (vergl. Seite 108), meint doch in demselben Werke, er enthalte auch eine Erde, und seine Ansicht erinnert namentlich in der Ausdrucksweise der lateinischen Uebersetzung jener Schrift (Philosophia chymica, 1694) sehr an Geber's Vorstellung, indem es dort heißt: Sulphur in aliqua primum terrae consistit pinguetudine, quae oleum quoddam est combustibile, cujusmodi in omnibus vegetabilibus reperitur: deinde in sale fixo et volatili, et crassa quadam terrestreitate u. s. w. — Von solchen unbestimmten Ausdrücken ging man ab, als brennbares Wesen und Schwefelsäure als die alleinigen Bestandtheile des Schwefels wahrscheinlich gemacht wurden. Der Betrachtung dieser Ansicht müssen wir einige Angaben über die Erkenntniß der Schwefelsäure vorausschicken.

Aeltere Ansichten über die Natur des Schwefels.

Schon Geber spricht, jedoch nur undeutlich, von dem spiritus, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun treiben lasse und auflösende Kraft habe. Ebenso unbestimmt deutet auf die Säure aus dem Alaun Vincentius von Beauvais (gewöhnlich Bellovacensis genannt) hin, welcher in der Mitte des 13. Jahrhunderts sein Speculum naturale schrieb, und da, wo er über die solutiva corporum spricht, auch sagt: sed et alumen sparsum in aqua per bullitionem dissolutum, et per alembicum distillatum, solvit. Zu gleicher Zeit spricht Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis von einem spiritus vitreoli romani, welcher nur Schwefelsäure gewesen sein kann. In dem 15. Jahrhundert lehrt Basilius Valentinus die Darstellung der Schwefelsäure zuerst ausführlich. In seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« sagt er: »Nimm ein Theil Kieselsteine, und des calcinirten Vitriols zwei Theile, reibe es zusammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher die Geister wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beschlagene gläserne Retorte, lege eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachsam angehen, wohl verlutirt, erstlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder einen Tag und Nacht, so werden erstlich graue Spiritus kommen, und nach großer Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, so halte das Feuer so lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle herüber gestiegen sind; wenn das geschehen, so thue das übergestiegene in einen Glaskolben, setze es wohlvermacht ins balneum Mariae, und rectificir es gar gelinde, so geht das Phlegma davon und bleibet ein schwarz-roth Vi-

Schwefelsäure. Darstellung.

Schwefelsäure. Darstellung.

triolöhl am Boden.« Auch die Säure, welche durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter bereitet wird, kannte Basilius; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Ein Wund-Oehl wird aus dem Spießglas bereitet, also und wie ich dich lehre und vorschreibe: Es wird genommen Antimonium, Schwefel, Salpeter, gleich viel nach dem Gewichte, verpuff's unter einer Glocke, wie das oleum sulphuris, oder das Schwefelöhl, wie solches per campanam gemacht wird; welcher Brauch denn bei den Alten von langer Zeit hero bekannt gewesen; doch merk, daß es am besten ist, und der rechte Weg, daß du anstatt der Glocken einen Helm braucheſt überzuhängen, daran eine Vorlage gelegt; so bekommt man mehr Oehl, denn sonsten; ist an der Farbe wie ein ander Oehl aus dem gemeinen Schwefel«, aber wegen des Zusatzes von Antimon sei es arzneilich wirksamer.

Dieses sind die ersten ausführlicheren Angaben über die Bereitung der Schwefelsäure, welche den Alchemisten besonders wichtig war, weil viele in ihr das sulphur oder den mercurius philosophorum zu haben glaubten. So sagt schon Albertus Magnus in der eben angeführten Schrift, das sulphur philosophorum sei nicht der gemeine Schwefel, sondern der Spiritus aus dem Vitriol. Andere hielten diesen Spiritus für den Mercur der Weisen (vergl. Thl. II, Seite 229), und Basilius Valentinus in seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« erklärte, wie jene Säure bald als der eine, bald als der andere Körper gelten konnte: »Den Vitriol calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage daran lutirt; distillir per gradus, so bekommst du erstlich einen weißen spiritum, der ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiritus, der ist Sulphur philosophorum.« Man unterschied also damals die zuerst übergehende schwächere Schwefelsäure von dem stärkern Vitriolöl. Ebenso glaubte man, die Säure sei verschieden, je nachdem man sie aus grünem oder (unreinem) blauem Vitriol oder aus verbrennendem Schwefel dargestellt habe; die Säuren aus den ersteren Körpern wurden als olea vitrioli, die Säure aus dem Schwefel als oleum sulphuris unterschieden.

Die Identität dieser verschiedenen Arten von Säuren behauptete zuerst Libavius. An einigen Stellen seiner Alchymia (1595) ist zwar seine Kenntniß darüber sehr unvollkommen, wie er denn z. B. von dem oleum sulphuris meint, Einige bereiten es aus Schwefel mit Terpentinöl, Andere aus Schwefel mit Salpeter (wie es Basilius gethan hatte) u. s. f., als

Schwefelsäure. Darstellung.

ob man hier immer dasselbe Präparat erhalte. In seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) hingegen meint er richtig, in dem Alaun sei derselbe Körper (die Säure), wie in dem Vitriol, und die Vitriolsäure selbst nennt er einen spiritum aluminosum. Er sagt: Alumen sequitur vitriolum, in quo tamen aluminis non virtus tantum est, sed et corpus. Itaque et ex pyrite communi (verwittertem Schwefelkies) interdum excoquuntur et spiritus aluminosi segregantur, dum fit oleum vitrioli. — — Tertium locum sibi vindicat sulphur, cujus spiritus per campanam factus parum distat ab oleo acido chalcanthi (des Vitriols). Daß die aus Kupfer- oder Eisenvitriol gewonnenen Säuren unter sich übereinstimmen, bewies auch Angelus Sala in seiner Dissertatio de natura, proprietatibus et usu spiritus vitrioli (1613); er widerlegte die bisher manchmal ausgesprochene Ansicht, daß die auf die eine Art dargestellte Säure Kupfer-, die andere Eisentheilchen enthalte.

Was Basilius Valentinus als mercurius und sulphur philosophorum unterschieden hatte, war nach ihm als spiritus und oleum vitrioli benannt und als wesentlich verschieden betrachtet worden; man unterschied sogar die Flüssigkeit, welche bei der Destillation noch vor dem spiritus vitrioli übergeht und fast gar nicht sauer ist, als eine eigenthümliche, und nannte sie ros vitrioli. Kunkel zuerst zeigte in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der Vitriolgeist sich von dem Vitriolöl nur durch einen größern Wassergehalt unterscheidet, und aus dem letztern durch Verdünnung dargestellt werden kann. — Daß die Säure aus dem Schwefel mit derjenigen aus dem Vitriol identisch sei, behauptete auch Boyle in seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664).

Während Basilius Valentinus den Kupfervitriol dem Eisenvitriol zur Bereitung der Schwefelsäure vorgezogen hatte, machte N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) richtig darauf aufmerksam, nur der Eisenvitriol gebe eine reine Säure, der Kupfervitriol stets eine solche, welche einen erstickenden Geruch habe. — Die fabrikmäßige Bereitung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol beschrieb zuerst J. C. Bernhardt in seinen »chymischen Versuchen und Erfahrungen« (1755). Zu derselben Zeit wurde bekannt, daß in England solche Säure durch das Verbrennen des Schwefels mit Salpeter fabrikmäßig dargestellt werde. Cornelius Drebbel soll diese Bereitungsweise dort eingeführt haben, doch ist die erste sichere

Schwefelsäure. Darstellung.

Nachricht darüber Dossie's Aussage (in seinem Elaboratory laid open, 1758), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabrication erwirkt worden sei. Ein Dr. Ward wird von Einigen als derjenige genannt, welcher diesen Fabrikszweig gründete. Dossie spricht nur von gläsernen Gefäßen, in welchen man die Verbrennungsproducte sammle. Andererseits findet man die Angabe, ein Dr. Roebuck habe schon 1746 zu Birmingham Bleikammern errichtet, wonach der Gebrauch von Glasgefäßen im Großen, welcher dem der bleiernen Behälter sicher vorausging, älter sein mußte. 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich eingeführt durch einen gewissen Holker zu Rouen. — Wie der Salpeter und das Stickoxyd bei der Bereitung der Schwefelsäure wirken, erklärten zuerst Clément und Désormes 1806.

Eigenschaften.

Daß Verdünnung der Schwefelsäure ihr Vermögen, Metalle aufzulösen, bedeutend verstärkt, war schon frühe erkannt (vergl. Seite 273). — Darüber, daß die Schwefelsäure mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht, stellte schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Wilhelm Gould in Oxford Versuche an, und theilte in den Philosophical Transactions für 1684 seine Beobachtungen mit, um wie viel das Vitriolöl der Luft ausgesetzt an Gewicht zunimmt. — Daß sie aus den Auflösungen von Kalk diesen präcipitirt, erwähnt Boyle in seinen Experiments, Notes etc. about the mechanical origin or production of divers particular qualities (1675). — Boyle konnte das Vitriolöl nicht zum Gefrieren bringen, was indeß damals schon Merret beobachtet hatte. Später veranlaßte Cavendish einen gewissen M'Nab, welcher an der Hudsonsbai sich aufhielt, Versuche über den Gefrierpunkt der Schwefel- und Salpetersäure anzustellen, und die Philosophical Transactions für 1786 und 1788 enthalten Beobachtungen über den Gefrierpunkt dieser Säuren, wie er sich je nach ihrer verschiedenen Concentration ändert. — Daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird, finde ich nicht eher erwähnt, als 1732 in Boerhave's Elementis Chemiae. Zunächst beschrieb diese Erscheinung wieder Cl. J. Geoffroy 1742 in einer Abhandlung über die Verflüchtigung des Vitriolöls.

Vorkommen.

Der früheren Ansicht, daß Schwefelsäure sich in der Atmosphäre befinde, habe ich schon oben, Seite 196, erwähnt. Gegen Elsholz' Behauptung (1675), der Kolkothar von Vitriol gebe nach längerem Liegen an der Luft bei wiederholter Destillation abermals Schwefelsäure, die ihm nur aus

dem Dunstkreise zutreten könne, suchte Wedel in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1676 zu zeigen, daß durch Erhitzen des Vitriols niemals alle Säure ausgetrieben werde, und daß das Erscheinen neuer Säure bei späterer Destillation nur darauf beruhe, daß der Rückstand inzwischen Feuchtigkeit angezogen habe, mit welcher die noch rückständige, aber keineswegs aus der Luft stammende, Säure überdestillire. Doch sahen wir a. a. O., daß selbst noch Stahl der irrigen Ansicht von Schwefelsäure in der Luft beipflichtete.

Schwefelsäure Vorkommen.

Ueber die Entdeckung der wasserfreien Schwefelsäure werde ich weiter unten berichten; ihre Natur wurde erst später erkannt, nachdem schon die Beziehungen zwischen Schwefel und Schwefelsäure festgestellt waren. Welche theoretischen Ansichten man darüber hatte, ist jetzt zu betrachten.

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure. Phlogistische Ansicht.

Ich habe schon oben bei der Geschichte der Verbrennungstheorien (S. 106 ff.) angegeben, wie sich die Ansicht feststellte, die Schwefelsäure sei ein Bestandtheil des Schwefels, der Schwefel bestehe aus Vitriolöl und dem Princip der Verbrennlichkeit. Der vermeintliche Beweis für diesen Satz bildete eine der Hauptstützen der Phlogistontheorie.

Glauber hatte bereits (wie er in seiner Schrift »von den dreien Anfängen der Metallen, als Schwefel, Mercurio und Salz der Weisen« 1666 beschreibt) durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen und durch Behandlung der so gebildeten Schwefelleber mit Säuren Schwefel erhalten, deutete aber seinen Ursprung falsch, indem er ihn aus den Kohlen ableitete. Boyle stellte (vergl. Seite 107) durch Behandlung der Schwefelsäure mit Terpenthinöl Schwefel dar, ließ es aber unentschieden, ob derselbe nicht schon in der Schwefelsäure enthalten gewesen sei. Daß sich hierbei der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston als seinen Bestandtheilen zusammensetze, lehrte zuerst Stahl (vergl. Seite 111) in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697). Auf diese künstliche Schwefelerzeugung kam er in der Folge noch oft zurück; man kann dieses Experiment als die Grundlage der Phlogistontheorie betrachten, und es hatte für diese etwa dieselbe Wichtigkeit, wie Lavoisier's Versuche über die Verkalkung der Metalle in verschlossenen Gefäßen (vergl. Theil I, Seite 305) für das antiphlogistische System. — Stahl ließ es allgemein anerkannt werden, daß der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe. In seinem Specimen Becherianum (1702) spricht er sich darüber aus: Sulphur inflam-

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Phlogistische Ansicht.

mabili suo spoliatum, est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris nomine famosum. Hoc acidum, si quocunque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur. Wie diese Ansicht selbst von denjenigen Chemikern aus der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts, welche Stahl's Phlogistontheorie in ihrem ganzen Umfange keineswegs billigten, getheilt wurde, sahen wir schon oben, Seite 115 ff. Ganz in gleicher Weise, wie Stahl, wenn auch nicht derselben Ausdrücke sich bedienend, erklärte auch St. F. Geoffroy 1704 die künstliche Erzeugung des Schwefels, und bald wurde dieser allgemein als ein schwefelsaures Salz, als schwefelsaures Phlogiston betrachtet. So steht das Phlogiston in St. F. Geoffroy's 1718 publicirten Verwandtschaftstabellen an der Spitze der basischen Körper, welche zu der Schwefelsäure Verwandtschaft haben (vergl. Theil II, Seite 296). Der Schwefel wurde als ein dem Alaun und Vitriol analoges Salz betrachtet; wie ihn schon Libavius 1597 (vergl. Seite 305) mit diesen Körpern zusammengestellt hatte, meinte auch Boerhave in seinen Elementis Chemiae 1732: Si acidum (Schwefelsäure) pingui jungitur oleo (Brennbarem, Phlogiston), dat sulphur; si terrae calcariae, alumen generat; si ferro, dat vitriolum ferri; si aeri, chalcanthum (blauen Vitriol) generat. Und in der Histoire de l'Academie des sciences für 1736 wird der Bericht über eine Abhandlung Lemery's, die den Alaun zum Gegenstande hat, folgendermaßen eingeleitet: Un Acide est engagé ou dans un métal, et c'est là le Vitriol, différent selon le métal, ou dans une pure terre blanche, et c'est l'alun; on peut ajouter, pour donner une idée plus complette: ou dans une matièré grasse et huileuse, et c'est le Soufre commun. L'acide est toujours le même dans ces trois mixtes, et on ne l'appelle qu'acide vitriolique. — Diese Theorie war, wenngleich unrichtig, doch viel rationeller, als was bis zu der Phlogistontheorie über die Constitution des Schwefels geäußert worden war, und sie erhielt sich lange, obgleich noch manchmal Versuche gemacht wurden, Stahl's einfache und alle qualitativen Erscheinungen, die damals bekannt waren, recht gut erklärende Ansicht abzuändern; wie denn Homberg 1703 beweisen wollte, der Schwefel enthalte außer Säure und brennbarem Wesen auch Erde und Metall. Nach ihm sollten die drei ersteren Bestandtheile ungefähr zu gleichen Theilen darin enthalten sein; der metallische Bestandtheil aber sei äußerst unbeträchtlich. Seine Meinung suchte er durch eine Analyse des

Schwefels mittelst Terpenthinöls zu beweisen; bei der Destillation sei saures Wasser übergegangen, und ziemlich viel feuerbeständige Erde zurückgeblieben; es habe sich außerdem noch ein harziger Körper ausgeschieden, welcher der brennbare Bestandtheil des Schwefels sei. — Solche Ansichten konnten vor Stahl's einfacherer Lehre nicht mehr aufkommen.

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Ganz mit der phlogistischen Theorie im Einklang ließ sich auch die Bildung des Schwefels auf nassem Wege erklären, auf welche zuerst von den Gebrüdern Gravenhorst in Braunschweig 1769 aufmerksam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe sollte man frisches Wermuthkraut mit einer Glaubersalzsolution übergießen, und faulen lassen; es bilde sich Schwefel. Da man annahm, bei der Fäulniß eines Körpers gehe das Phlogiston von ihm weg, so erklärte sich diese Erscheinung sehr einfach, welche bald durch andere Beobachtungen bestätigt wurde.

Bildung des Schwefels auf nassem Wege.

Die Schwefelsäure selbst wurde von den Phlogistikern als ein einfacher Körper betrachtet, und selbst als die ursprüngliche Säure, welche, durch Beimischungen verändert, die anderen Säuren bilde (vergl. Seite 15).

Lange zweifelte kein Chemiker daran, daß die von Stahl aufgestellte Theorie über das Verhältniß der Schwefelsäure zum Schwefel richtig sei. (Kirwan suchte sogar das quantitative Verhältniß der Bestandtheile des Schwefels zu bestimmen, und nahm 1782 an, in ihm seien 41 Gewichtstheile Phlogiston mit 59 Schwefelsäure verbunden.) Unbeachtet blieb, daß schon Boyle 1661 die Möglichkeit eingesehen hatte, der Schwefel könne Bestandtheil der Schwefelsäure sein (vergl. Seite 107); unbeachtet blieb, daß Mayow dieses geradezu behauptet hatte. Schon 1669 hatte dieser in seinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo die Ansicht vertheidigt, der Schwefel enthalte nicht fertig gebildete Schwefelsäure als Bestandtheil, sondern sei im Gegentheil ein Bestandtheil von dieser. Schwefel vereinige sich mit Laugensalz ohne Aufbrausen, und es finde keine Neutralisation Statt, was nicht geschehen könne, wenn in dem Schwefel eine so starke Säure enthalten sei. Es entstehe vielmehr die Schwefelsäure aus dem Schwefel unter dem Einfluß des spiritus nitro-aëreus (vgl. S. 14 f. u. 191 ff.) in der Art, ut particulae sulphuris crebris particularum nitro-aërearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque; ita ut particulae saepius attritae et contusae tandem instar gladiolorum exacuantur et insuper adeo attenuentur, ut eaedem a rigidis solidisque in flexiles fluidasque convertantur. Particulae sulphuris, postquam ita exacuuntur et

Antiphlogistische Ansicht über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Antiphlogistische Ansicht über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

ad fluorem perducuntur, in liquorem acrem acidumque convertuntur, spiritumque sulphuris vulgarem constituunt.

Diese Ansicht Mayow's wurde, wie alle Ideen des scharfsinnigen Gelehrten, fast gar nicht beachtet, und die Lehre, daß Schwefel aus Schwefelsäure nud Phlogiston bestehe, erhielt sich bis 1772. In diesem Jahre machte Lavoisier die Entdeckung, daß der Schwefel bei seiner Verbrennung an Gewicht zunehme, und daß also die sich bildende Säure, abgesehen von der aus der Luft ihr zutretenden Feuchtigkeit, mehr wiege als der Schwefel, von welchem sie ein Bestandtheil sein sollte; er fand noch, daß diese Gewichtszunahme auf einer Verbindung des Schwefels mit Luft beruhe. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmte Lavoisier die Zusammensetzung der Schwefelsäure genauer, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777; durch Erhitzen des Vitriolöls mit Quecksilber und Auffangen der sich entwickelnden Gase zerlegte er das erstere in schweflige Säure und Sauerstoff; von dem erstern Körper hatte er schon vorher nachgewiesen, daß er aus Schwefel und Sauerstoff bestehe.

Die qualitative Constitution der Schwefelsäure war somit ermittelt, aber über das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile herrschte noch Unsicherheit. Lavoisier bezieht sich in seinem Traité de chymie (1789) auf Berthollet, welcher 1782 bestimmt hatte, 69 Gewichtstheile Schwefel seien in der Schwefelsäure mit 31 Sauerstoff gesättigt, während ein anderer Versuch ihm das Verhältniß 72 zu 28 ergab. Noch am Anfang unseres Jahrhunderts hatte man sehr irrige Ansichten über den Schwefelgehalt der wasserfreien Schwefelsäure; nach Thénard sollten darin 55,6, nach Chenevix 61,5, nach Trommsdorff 70 Procent Schwefel enthalten sein. Das schon von Richter 1795 angegebene Resultat, die wasserfreie Säure enthalte 42 Procent Schwefel, wurde durch Bucholz 1803 (er fand 42,5) und durch Klaproth 1804 (er fand 42,3) bestätigt. Spätere Untersuchungen ergeben dann immer mehr annähernd das Verhältniß 40 Schwefel auf 60 Sauerstoff.

Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei.

Der Schwefel wurde in dem antiphlogistischen Systeme von Anfang an als ein chemisch einfacher Körper betrachtet. Keine Beachtung erregten die Hypothesen einiger Chemiker, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die gewagtesten Aussprüche über die Zusammensetzung von damals unzerlegbaren Körpern thaten; wie denn Curaudau 1799 den Schwefel

für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff hielt, und Girtanner 1800 meinte, er bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff. Mehr Aufsehen erregte es, als H. Davy 1809 den Schwefel als zusammengesetzt betrachtete. Aus Versuchen, wo er Kalium mit Schwefelwasserstoffgas behandelt hatte, und das gebildete Schwefelkalium mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoffgas entwickeln sah, als dem Wasserstoff, welchen das Kalium allein hervorgebracht hätte, entsprach — schloß er, in dem Schwefelwasserstoffgas müsse etwas enthalten sein, was dem Kalium die Eigenschaft nehme, aus wässeriger Säure Wasserstoffgas zu entwickeln, und dieses könne nur Sauerstoff sein, der sich in dem Schwefel befinde. Ebenso glaubte er, Schwefelkalium, durch directe Verbindung seiner Bestandtheile dargestellt, gebe mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoff, als dem von dem Kalium allein zu entwickelnden Wasserstoff entspreche; auch hier müsse ein Theil des Kaliums durch etwas Sauerstoff aus dem Schwefel schon bei der Bildung des Schwefelkaliums oxydirt werden. Mit diesem vermeintlichen Nachweis des Sauerstoffgehaltes des Schwefels stellte er nun noch Versuche von Berthollet dem Jüngern (vgl. bei Schwefelkohlenstoff) zusammen, wonach der Schwefel etwas Wasserstoff enthalte, und er schloß daraus, der Schwefel ähnele in seiner Zusammensetzung den vegetabilischen Substanzen, und er verglich ihn namentlich mit den Harzen. — Gay-Lussac und Thénard widerlegten noch 1809 diesen Irrthum, und die chemische Einfachheit des Schwefels wurde seitdem nicht mehr ernstlich angefochten.

Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei.

Später erst, als die Natur der wässerigen Schwefelsäure, wurde die der wasserfreien erkannt, so frühe auch dieser Körper schon beobachtet worden war. Basilius Valentinus spricht bereits von einem krystallinischen Salze, welches bei der Destillation des calcinirten Vitriols erhalten werden könne, und in Uebereinstimmung damit, daß er die anderen Producte dieser Destillation als sulphur und mercurius philosophorum bezeichnet (vergl. Seite 304), nennt er auch dieses Salz ein philosophisches. Eine deutliche Beschreibung davon finde ich aber erst in dem Cours de chymie (1675) des an eigenthümlichen Beobachtungen reichen N. Lemery's. Dieser sagt, wo er von dem Vitriolöl handelt: Il m'est une fois arrivé qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue dont les deux tiers étoient pleins de vitriol d'Allemagne desseiché, pour en tirer les esprits: Je fis distiller en premier lieu le phlegme et l'esprit sulphureux, lesquels je retiray de

Wasserfreie Schwefelsäure.

Wasserfreie Schwefelsäure.

mon balon; je le r'adaptay ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoûtumée; quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon balon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel étoit si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchoit à la main, on sentoit d'abord une cuison insupportable et l'on étoit contraint de mettre promptement la main à l'eau; il fumoit toujours, et quand on en jettoit dans l'eau, il se faisoit le même bruit que si l'on y eut jetté un charbon allumé; il echauffoit même l'eau très considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire. Je garday cet esprit congelé environ six mois; puis après il se mit en une liqueur dont je me suis servi comme d'huile de vitriol, car c'en était éffectivement. Il me semble que cette opération montre bien, que l'huile de vitriol contient des parties de feu. — Das Erscheinen dieses Salzes bei der Destillation von Eisenvitriol wird nachher öfters beschrieben. — Daß man aus rauchender Schwefelsäure ein solches Salz erlangen kann, wurde erst später beobachtet. Cl. J. Geoffroy erwähnt 1742 kurz, daß er bei der Destillation von Vitriolöl einen salzigen Körper erhalten habe, der indeß keineswegs wasserfreie Säure gewesen zu sein scheint. Ihre Gewinnung auf diese Art beschrieb J. C. Bernhardt in seinen »chymischen Versuchen und Erfahrungen« (1755); er nannte sie sal volatile olei vitrioli. Bernhardt unterschied auch diese Art von fester Säure von der wässerigen Vitriolsäure, welche schon über dem Gefrierpunkte des Wassers fest wird, während andere Chemiker diese beiden Körper unter dem gemeinschaftlichen Namen oleum glaciale verwechselten. Daß das wahre Eisöl wasserfreie Schwefelsäure sei, behaupteten zwar schon Scheele und Guyton de Morveau 1786, aber ohne die Beistimmung der anderen Chemiker. Diese hielten die rauchende Schwefelsäure für theilweise phlogistisirt, ebenso wie die rauchende Salpetersäure diese Eigenschaft einem Gehalte an phlogistisirter verdanke. Der salzartige Körper aus der wasserfreien Schwefelsäure wurde deßhalb für eine Verbindung von Vitriolöl mit phlogistisirter Schwefelsäure (schwefliger Säure) gehalten, welche Ansicht von Fourcroy in den Pariser Memoiren für 1785 entwickelt, und von den meisten Chemikern getheilt wurde (so z. B. von Dollfuß, welcher 1785 zuerst bemerkte, daß jener Körper im trocknen Zustande die blauen Farben nicht verändert, welche das Vitriolöl röthet). Diese Meinung er-

hielt sich lange, und man nahm an, die wasserfreie Schwefelsäure absorbire bei ihrem Zerfließen Sauerstoff, um zu nicht rauchendem Vitriolöl zu werden. Daß dieses nicht der Fall ist, bewies F. C. Vogel in Baireuth 1812; obgleich alle seine Versuche zeigten, daß der krystallinische Körper nur entwässerte Schwefelsäure sei, nahm Vogel doch Anstand, dieses zu glauben, weil man jene Substanz aus ihrer Verbindung mit Wasser durch bloße Concentration nicht abscheiden könne; er hielt sie deßhalb (Winterl's Ansichten folgend, vergl. Thl. II. Seite 282 ff.) für entwässerte, aber zugleich mit einem unwägbaren begeistenden Princip verbundene, Schwefelsäure. Diese letztere Schlußfolgerung wurde nicht angenommen, aber was Vogel's Versuche sonst wahrscheinlich machten, daß das wahre Eisöl entwässerte Schwefelsäure sei, wurde bald noch von vielen anderen Chemikern anerkannt. — Auf die spätere Bestreitung dieses Verhältnisses zwischen der sogenannten wasserfreien Schwefelsäure und dem sogenannten Hydrat haben wir hier nicht näher einzugehen.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Viel früher, als die Schwefelsäure, war die schweflige Säure dargestellt, aber viel später wurde ihre eigenthümliche Natur erkannt. — Daß die Dämpfe des brennenden Schwefels schon zu Homer's Zeit als Räucherungsmittel bekannt waren, wurde schon oben (Seite 301) erwähnt. Zum Reinigen von Zeugen wurden sie schon zu Plinius' Zeiten angewandt; von einer schlechtern Art des Schwefels sagt dieser: Huic generi unus tantum est usus ad suffiendas lanas, quoniam candorem tantum mollitiemque confert. Die bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben kannte auch Paracelsus, welcher in seinem Tractat von natürlichen Dingen sagt: »Der rohe Sulphur hat eine Art an sich, daß er rothe Dinge weiß macht, durch seinen Rauch, als die rothen Rosen« u. s. w. Bei Libavius finde ich zuerst eine Vorschrift, die Dämpfe des (ohne Zusatz von Salpeter) brennenden Schwefels zu concentriren. In seiner Alchymia (1595) beschreibt er folgende Methode: Campana vitrea lutata, vel alembicus vastus rostratus, a filo ferreo suspenditur. Subtus accommodatur paropsis lata, siquidem campana usurpatur; sin alembicus, receptaculum admovetur rostro Imponitur concha in strata ferrea lamella. In hanc sulfur collocatum incenditur per ferrum ignitum, operaque datur, ut fumus ascendat recta; id quod facilius assequere, si in summo sit angustum spiraculum. Si absumta est pars, sufficitur nova, et

Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

spiritus coagulatus defluit. — — Si sulphur purum est, spiritus decurrit albus; sin impurum, a flamma vitiatur et nigrescit. Potest tamen corrigi destillando. Er fügt noch hinzu, daß man so aus 5 Pfunden Schwefel kaum 1 Pfund des spiritus erhalte, und daß Andere den Schwefel unter einem Helm verbrennen lassen, an dessen Schnabel ein mit Weingeist gefülltes Gefäß vorgelegt ist. — Von den Dämpfen des brennenden Schwefels wußte van Helmont, daß sie die Flamme erlöschen machen, und sie werden deßhalb von ihm als spiritus sylvestris (vergl. Theil I., Seite 122) bezeichnet. In einem Gefäß, worin ein Schwefelfaden gebrannt hat und erloschen ist, brennt ein neu angezündeter nicht, sondern erlöscht augenblicklich, non quidem a fumo sulphureo, sed a Gas sylvestri, cujus solus odor flammam exstinguit; non quidem materiali flatu, sed odore suo. Imo nedum lychnium sulfuratum, sed etiam flammam exstinguit candelae.

Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure.

Die schweflige Säure war bisher immer mit der Schwefelsäure verwechselt worden; da die ohne Zusatz von Salpeter aus brennendem Schwefel gewonnene Flüssigkeit sich doch bald als mit derjenigen einerlei erwies, welche aus brennendem Schwefel und Salpeter gewonnen wird, so hielt man beide für einerlei und nannte sie auch mit demselben Namen; Basilius Valentinus nennt die letztere oleum sulphuris (vergl. Seite 304) und ebenso Libavius die erstere, für welche er noch außerdem die Bezeichnung spiritus sulphuris hat. — Den Unterschied zwischen der schwefligen und der Schwefelsäure bestimmte zuerst Stahl. Von der Bereitung der erstern handelt er in mehreren seiner Schriften, am gedrängtesten in dem Specimen Becherianum (1702). Nachdem er hier davon gesprochen hat, daß das Vitriolöl die stärkste aller Säuren sei, fährt er fort: E contra, quando subtiliatum seu volatile redditum est, omnibus mineralibus acidis debilius est, fortius tamen aceto. Quamvis sapore nullam aciditatem sensibilem prae sese ferat, sed solum acerbitatem lenem, quae fremitu quodam linguam feriat. Differentia haec ejusdem acidi sub diversa sui consistentia, his experimentis deprehenditur. Sulphur accendatur ellychnio, ut tranquillissime ardeat; huic fumo, sub aludel posito, adaptentur lintea, aut stuppae, crassa solutione salis alcali madefactae. Ita fumus hic volatilis accrescit isti alcali. Hoc novum compositum sal, si spiritu aut oleo vitrioli imbuatur, exhalat illum spiritum volatilissimum promptissime. Qui, si ita concentratus, objecto sale

volatili urinoso denuo concentretur, concrescit cum hoc in tale sal volatile ammoniacale, cujus haud exigua est penetrantia. Quando vero illud sal compositum, ex alcali fixo et acido hoc volatili, in aqua solutum libero aëri permittitur, ibi convertitur denuo volatile hoc sulphureum acidum in fixum (Schwefelsäure). (Das hier beschriebene schwefligsaure Kali wurde nach seinem Entdecker lange noch sal sulphuratum Stahlii, Stahl's Schwefelsalz, genannt.) In seinen Observationibus chymico-physico-medicis (1697) theilte er schon die Wahrnehmung mit, daß ein mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser im Winter gefriert und geruchlos wird, ohne daß Säure entweicht, welche nach dem Aufthauen wieder wahrnehmbar ist; in seiner Zymotechnia (1697) berichtete er, daß die durch schweflige Säure gebleichten Pflanzen ihre Farbe, wenn auch etwas verändert, dadurch wieder erhalten, daß man etwas Schwefelsäure zusetzt. — Er unterschied also zwei Säuren aus dem Schwefel als acidum volatile und fixum; von der erstern glaubte er, sie entstehe aus der letztern, wenn diese durch etwas Phlogiston flüchtig gemacht werde; so entstehe flüchtige Schwefelsäure, wenn man Vitriolsäure aus einer Retorte mit einem Riß destillire, durch welchen Kohlendämpfe eindringen und die Säure phlogistisiren können. Nach Stahl steht die flüchtige Schwefelsäure zwischen dem Schwefel und der Schwefelsäure, sie ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit wenig Phlogiston, der Schwefel eine phlogistonreichere Verbindung derselben Bestandtheile. Deßhalb heißt die schweflige Säure bei den Anhängern des Stahl'schen Systems phlogistisirte Vitriolsäure, und ihre Entstehung bei dem Verbrennen des Schwefels wurde durch die Annahme erklärt, es zerlege sich dabei ein Theil des Schwefels in Phlogiston und Schwefelsäure, welche letztere mit einem andern Theile unzerlegten Schwefels zu schwefliger Säure zusammentrete.

Schweflige Säure.

In der Stahl'schen Schule wurde seitdem die Verschiedenheit der flüchtigen und fixen Schwefelsäure immer anerkannt, ungeachtet einige andere Chemiker noch ihre Identität behaupteten, wie denn z. B. Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) von der erstern meint: Spiritus sulphuris, oleum per campanam dictum, est ipsum vitrioli oleum.

Stahl's Ansicht über die Constitution der schwefligen Säure wurde von allen seinen Anhängern getheilt; so erklärte diese Säure namentlich Cavendish 1766 gleichfalls für phlogistisirte Schwefelsäure (vgl. Th. I., S. 232). — Priestley stellte 1775 die schweflige Säure im Gaszustande dar. Er

Schweflige Säure. nannte diese Luftart vitriolic acid air, und constatirte ihre Entstehung aus Schwefelsäure mit verbrennlichen Körpern. Um diese Zeit erhielt die schweflige Säure bei mehreren Schriftstellern noch einen Namen, welcher leicht zu Verwechselungen Anlaß geben kann; man nannte sie nämlich Schwefelsäure, im Gegensatz zu der eigentlichen Schwefelsäure, welche als Vitriolsäure bezeichnet wurde.

Daß die schweflige Säure das Zwischenglied zwischen Schwefel und Schwefelsäure bildet, wurde auch von den Antiphlogistikern anerkannt. Daß der Unterschied nicht in einem Phlogistongehalt der erstern, sondern in dem ungleichen Sauerstoffgehalte beider Säuren liegt, zeigte Lavoisier 1777.

Unterschweflige Säure. Stahl spricht schon in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« (1718) von der Auflösung des Eisens in wässeriger schwefliger Säure zu einer rothgelben Flüssigkeit, und von der Bildung von Eisenvitriol aus der letztern. Daß sich das Eisen in schwefliger Säure ohne Gasentwicklung auflöst, entdeckte Berthollet 1789, welche Wahrnehmung Fourcroy und Vauquelin (1798) auch auf das Zink und das Zinn ausdehnten. Das Studium der Verbindungen, welche auf diese Art entstehen, wurde noch wesentlich durch Chaussier's Entdeckung des unterschwefligsauren Natrons (1799) angeregt, dessen Bildung dieser bei der Bereitung von Soda durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle wahrnahm. Chaussier fand noch, daß man dasselbe Salz aus schwefliger Säure mit Schwefelnatrium oder aus schwefligsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff erhalten kann, und hielt es für schwefelhaltiges hydrothionsaures Natron (hydrosulfure sulfuré de soude). Vauquelin zeigte sogleich, daß es schwefelsaures Natron mit Schwefel verbunden sei, und entdeckte seine Darstellung durch Kochen des schwefligsauren Natrons mit Schwefel. Er betrachtete die unterschwefligsauren Salze als sulfites sulfurés, schwefelhaltige schwefligsaure Salze. Berthollet meinte 1803, in ihnen sei mit der schwefligen Säure nicht Schwefel, sondern Schwefelwasserstoff verbunden, ohne daß diese Meinung jedoch weitere Unterstützung fand. Die unterschwefligsauren Salze wurden nach Vauquelin's Ansicht betrachtet, bis Gay-Lussac 1813 die Ansicht aufstellte, sie möchten eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels, als die schweflige Säure, enthalten, welche erstere er zuerst acide persulfureux, später acide hyposulfureux nannte. Diese Ansicht wurde durch Herschel 1820 bestätigt.

Unterschwefelsäure.

Die Unterschwefelsäure entdeckte Welter 1819, indem er Braunstein mittelst schwefliger Säure untersuchen wollte, und ein Salz erhielt, dessen Säure Baryt nicht fällte. Er vereinigte sich mit Gay-Lussac zu einer Untersuchung, welche die Existenz einer neuen Oxydationsstufe des Schwefels nachwies. — Die Entdeckung der anderen Säuren dieses Körpers gehört der neuesten Zeit an.

Schwefelwasserstoff.

Wenn man erwägt, wie frühe die Bereitung der Schwefelmilch aus der Schwefelleber bekannt war (vgl. Seite 301), so sollte man glauben, das Schwefelwasserstoffgas müsse schon frühe beobachtet worden sein. Doch findet man lange Zeit nicht einmal eine Erwähnung des üblen Geruches, welcher sich bei jener Präcipitation des Schwefels zeigt. Es ist möglich, daß unter der allgemeinen Bezeichnung: schweflige Dämpfe, wie sie sich bei Schriftstellern des 16. und 17. Jahrhunderts manchmal findet, auch Schwefelwasserstoff einbegriffen gewesen sein kann. So sagt N. Lemery in seinem Cours de Chymie (1675), nachdem er die Darstellung der Schwefelmilch beschrieben hat: on doit éviter de faire cette opération dans les lieux où il y a de la vaiselle d'argent, parceque la vapeur qui sort du soûlfre, la noircit; und Schwefeldämpfe derselben Art meinte vielleicht schon Libavius, wenn er in seiner Alchymia (1595) sagt: cerussatae facies caveant sibi a fumo sulphuris, quo denigrantur. — Daß die Luft aus Schwefelwassern Silber schwarz anlaufen läßt, wie es auch Schwefelleber thut, erwähnte Boyle in seinen Experiments and considerations touching colours (1663); auf dieselbe Reaction der Schwefelwasser und auf ihren Geruch machte Fr. Hoffmann aufmerksam, auch auf den Geruch, der sich bei der Präcipitation der Schwefelmilch zeigt (Sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur, sagt er in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum, 1722).

Daß die luftförmige Flüssigkeit, welche sich bei der Zersetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelt, entzündlich ist, entdeckte Meyer in Osnabrück (in seinen chemischen Versuchen zur Erkenntniß des Kalks, 1764); diese Eigenschaft war auch H. M. Rouelle, welcher sie in seinen Vorlesungen zu zeigen pflegte, und Anderen bekannt. In einer Abhandlung über die Luft in Mineralwässern (Journal de Médecine, 1774) versicherte Rouelle, die Entzündlichkeit der Schwefelleberluft schon 1754 wahrgenommen

Schwefelwasserstoff. zu haben; er machte hier noch darauf aufmerksam, daß dieses Gas von Wasser stark absorbirt werde, welches seinen Geruch annehme und mit der Zeit Schwefel absetze. Durch Meyer und Rouelle wurde auch die giftige Eigenschaft dieses Gases erkannt. Der Letztere wies zuerst auf eine Uebereinstimmung zwischen der Luft aus Schwefelleber und der aus Schwefelwassern sich entwickelnden hin, sofern beide das Silber schwärzen.

Genauer wurde das Schwefelwasserstoffgas durch Scheele untersucht. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) lehrte er diese Luft aus Kalk- oder Kalischwefelleber oder aus Schwefelmangan mit Säuren bereiten; als die beste Darstellungsmethode empfahl er die aus Schwefeleisen. Er bemerkte noch, daß sich diese Luft bilde, wenn man Schwefel in Wasserstoff erhitze. Scheele war auch der Erste, welcher eine bestimmtere Ansicht über die Constitution dieses Gases aussprach; er meinte, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Hitze; den Schwefel lehrte er durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Chlors daraus abscheiden. — Vor ihm hatte Meyer gemeint, der Schwefel werde von dem Dampfe, welcher bei der Zersetzung der Schwefelleber sich bilde, nur mitgerissen und sei die Ursache seiner Entzündlichkeit; Rouelle hatte 1774 gemeint, durch Waschen mit Wasser könne man dem Gase den Schwefel entziehen, und es sei dasselbe, wie die entzündliche Luft aus den Metallen; Baumé hatte in demselben Jahre die Schwefelleberluft für sehr reich an Phlogiston erklärt, und ihre giftigen Eigenschaften wie ihre Brennbarkeit hieraus ableiten wollen.

Zunächst nach Scheele arbeitete Bergman darüber, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1778 und in einer Dissertatio de aquis medicatis calidis arte parandis. Er bewies die Identität der Schwefelleberluft mit der in Schwefelwassern befindlichen, und lehrte viele Reactionen kennen, welche diese Luft mit Metallsolutionen zeigt. Er sprach auch davon, daß dieses Gas Lackmustinctur röthet, schien jedoch zu glauben, daß dieses nur bei nicht gewaschenem Gas eintrete.

Die Schwefelleberluft wurde jetzt von vielen Chemikern untersucht, von allen, welche über brennbares Gas Versuche anstellten. Ich hebe hier nur die wichtigsten Forschungen hervor. — Scheele's Ausspruch über die Constitution dieses Gases war von den meisten Anhängern der Phlogistontheorie so aufgefaßt worden, daß sie es als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff (welcher damals meist als identisch mit Phlogiston galt) und Wärmestoff betrachteten. Diese Ansicht wurde durch Gengembre

bestätigt, welcher 1785 der Pariser Akademie eine Abhandlung darüber vorlegte. Nach ihm bildet sich dieses Gas aus Schwefelleber durch Säure unter Zersetzung des Wassers, dessen Bestandtheile einen Theil des bisher mit dem Alkali verbundenen Schwefels zu dem hepatischen Gas, einen andern zu Schwefelsäure machen. Demgemäß erhielt diese Luftart, welche bisher nach Scheele als stinkende Schwefelluft, meist aber als Schwefelleber- oder hepatische Luft benannt worden war, die Bezeichnung hydrogène sulfuré. Gegen die Annahme einer solchen Constitution dieses Gases sprach sich Kirwan aus in den Philosophical Transactions für 1786. Er behauptete, dasselbe enthalte keinen Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil, wenn es aus Schwefelleber (die man damals noch für eine Verbindung von Schwefel mit Alkali hielt) dargestellt sei; wohl enthalte das aus Schwefeleisen entwickelte Gas Wasserstoff, aber nur beigemengt. Das hepatische Gas sei Schwefel, welcher durch Wärmestoff in Luftform gebracht sei. Kirwan untersuchte übrigens die Niederschläge, welche dieses Gas in Metalllösungen hervorbringt, genauer als irgend Einer vor ihm; er zuerst lieferte den Beweis, daß es wirklich saure Eigenschaften hat, im reinen Zustande Lackmustinctur röthet, und sich mit den Alkalien und Erden verbindet.

Schwefelwasserstoff.

Kirwan's Ansicht über die Constitution des Schwefelwasserstoffgases fand keine Anhänger. — In der chemischen Analyse wurde dieser Körper jetzt öfter angewandt, zunächst zur Abscheidung des Bleies, wie denn Fourcroy und Hahnemann 1787 das damit gesättigte Wasser zur Weinprobe empfahlen. — Vollständiger wurde dieser Körper noch 1796 durch Berthollet untersucht, welcher seine Eigenschaften und Verbindungen genauer bestimmte, und es als eine wahre, sauerstofffreie, Säure hinstellte.

In die deutsche Nomenclatur wurde die Bezeichnung Schwefelwassergas durch Scherer und Gilbert in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts, der Name Hydrothionsäure durch Trommsdorf 1801 eingeführt.

Wasserstoffschwefel.

Die schwefelreichere Verbindung mit Wasserstoff beobachtete zuerst Scheele. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) berichtete er, wenn man zu einer Auflösung des Schwefels in Alkali viel Säure auf einmal gieße, so entstehe weniger stinkende Luft und es bilde sich ein dünnes Oel, welches an der Luft bald dick und hart werde. Scheele meinte, dieses Oel sei eine ähnliche Verbindung, wie die stinkende Schwefelluft, nur enthalte das erstere weniger Hitze und Phlogiston, und sei deßhalb

Wasserstoffschwefel. nicht luftförmig. Zunächst machte auf diese Verbindung wieder Berthollet (1796) aufmerksam, welcher sie als soufre hydrogéné, im Gegensatz zu dem hydrogène sulfuré, bezeichnete. Erst später wandten andere Chemiker dieser Substanz ihre Untersuchung zu.

Schwefelkohlenstoff. In der eben erwähnten Abhandlung (1777) Scheele's giebt dieser auch an, daß der Schwefel und die Kohle bei dem Erhitzen eine stinkende, durch Wasser nicht absorbirbare Luft geben, welche er für Schwefelwasserstoff hielt, und aus dem Schwefel durch das Phlogiston der Kohlen erzeugt glaubte. Es läßt sich nicht wohl entscheiden, ob Scheele hier den Dampf des Schwefelkohlenstoffs wahrgenommen habe. In flüssigem Zustande erhielt diesen Körper zuerst Lampadius *) 1796 zufällig, als er Schwefelkies mit Kohlen destillirte; doch gelang es ihm nicht, denselben wieder darzustellen. Bei den Streitigkeiten über das Kohlenoxydgas (vgl. Seite 295 f.) untersuchten Clément und Désormes 1802, ob wirklich die Kohle eine hinlängliche Menge von Wasserstoff enthalte, daß man in dem Kohlenoxydgas Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil anzunehmen habe; sie studirten zu dem Ende auch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen, und erhielten den Schwefelkohlenstoff auf die Weise, wie man auch jetzt noch diese Verbindung gewöhnlich darstellt; auch seine Bildung aus Kohle und Schwefelantimon beobachteten sie. Sie hielten die entstehende Flüssigkeit

*) Wilhelm August Lampadius war 1772 zu Hehlen, einem braunschweigischen Dorfe, geboren. Er erlernte zu Göttingen die Apothekerkunst und studirte dann daselbst Naturwissenschaften. Nach einer Reise durch Rußland wurde er 1794 außerordentlicher und 1795 ordentlicher Professor der Chemie und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Freiberg, wo er besonders für die wissenschaftliche Begründung der Metallurgie thätig war. Er starb 1844. Von seinen Schriften gehören mehrere der Meteorologie an; auf die Chemie haben Bezug: »Kurze Darstellung der Theorien über das Feuer« (1793), »Beiträge zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung« (1804), »Systematische chemische Darstellung der einfachen Naturkörper u. s. w.« (1806), »Grundriß der Elektrochemie« (1817), »Handbuch der chemischen Analyse der Mineralkörper« (1801, Nachträge dazu 1818), »Erfahrungen im Gebiete der Chemie und Hüttenkunde« (2 Bde., 1816 u. 1817), »Grundriß der technischen Chemie« (1815), »Experimente der technischen Chemie« (1815), »Handbuch der Hüttenkunde« (4 Bde., 1801 — 1810, neue Auflage 1817 — 1818, Supplemente dazu 1818 — 1826), »Handwörterbuch der Hüttenkunde« (1817) »Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde« (1827), und mehrere kleinere Schriften.

zuerst für Wasserstoffschwefel, überzeugten sich aber bald von ihrer Eigenthümlichkeit, und erklärten sie für eine wasserstofffreie Verbindung von Schwefel mit Kohle. Sie erhielten den Schwefelkohlenstoff noch nicht vollkommen rein, und hielten den mit Schwefel fast bis zur Consistenz gesättigten für verschieden von dem flüssigen; sie meinten, es sei möglich, daß selbst eine gasförmige Verbindung von Kohle mit Schwefel existire. Berthollet erklärte sogleich, daß die Versuche von Désormes und Clément den Kohlenstoffgehalt der neuen Verbindung darzuthun scheinen, daß aber die große Flüchtigkeit derselben anzeige, daß auch Wasserstoff in ihr enthalten sei. Lampadius erhielt 1803 die schon 1796 wahrgenommene Flüssigkeit wiederum bei der Destillation schwefelkieshaltenden Holzes, und lehrte sie nun aus Schwefelkies und Kohle darstellen. Er konnte in den Verbrennungsproducten keine Kohlensäure auffinden, und glaubte, diese seien nur schweflige Säure und Wasser; hiernach und nach der vermeintlichen Beobachtung, jener Körper theile dem Wasser alle Eigenschaften mit, welche dieses mit Schwefelwasserstoff gesättigt zeige, hielt er ihn für eine Verbindung von Schwefel und Wasserstoff, die er als Schwefelalkohol bezeichnete, und welche von dem durch Clément und Désormes erhaltenen Körper verschieden sei. Doch stimmten die physikalischen Eigenschaften beider Substanzen vollkommen überein, und Amedée Berthollet publicirte 1807 eine Untersuchung, wonach Clément's und Désormes' Schwefelkohlenstoff keine Kohle enthalten und nur aus Schwefel und Wasserstoff bestehen sollte. A. Berthollet stützte sich dabei darauf, das Gas dieses Körpers gebe mit Sauerstoff verbrannt keine Kohlensäure. Er behauptete, die Kohle enthalte immer Wasserstoff, und ebenso der Stangenschwefel; aus der Einwirkung beider bilde sich bei der Rothglühhitze flüssiger Wasserstoffschwefel, bei stärkerer Hitze eine gasförmige Verbindung von Schwefel, Kohle und Wasserstoff. Auch Vauquelin sprach sich 1807 für diese Ansicht über die Constitution des von Clément und Désormes so genannten Schwefelkohlenstoffs aus, und behauptete, daß nichts auf einen Kohlenstoffgehalt desselben schließen lasse, auf Versuche gestützt, welche er mit Robiquet angestellt hatte. Diese Meinung erhielt sich auch, bis Cluzel der Pariser Akademie 1811 eine Untersuchung vorlegte, wonach jene Verbindung Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten sollte. Berthollet, Thénard und Vauquelin berichteten über diese Arbeit, auf Versuche hin, welche der Letztere anstellte. Vauquelin zersetzte jene Verbindung mittelst glühenden Kupfers, und

Schwefelkohlenstoff.

erhielt dabei Schwefelkupfer und Kohle; er bestimmte die Zusammensetzung zu 14 — 15 Procent Kohle auf 86 — 85 Schwefel, welche Zusammensetzung Berzelius' und Marcet's 1812 ausgeführte Untersuchung bestätigte, in welcher der Schwefelkohlenstoff durch glühendes Eisenoxyd zerlegt wurde.

Schwefelmetalle.

In früher Zeit bereits waren Schwefelmetalle bekannt, wie das Schwefelantimon, das Schwefelarsenik, der Zinnober u. s. w., ohne daß jedoch damit eine Kenntniß der Bestandtheile verbunden gewesen wäre. Wichtiger als die Beweise für frühes Bekanntsein natürlich vorkommender Schwefelmetalle ist für die Chemie die Angabe, wann zuerst solche Verbindungen künstlich dargestellt wurden, weil die Synthese hier, wie bei vielen anderen Körpern, sogleich zu einer Ansicht über die Constitution leitete. Bei den alexandrinischen und griechischen Alchemisten vom 5. Jahrhundert an findet man zuerst Mittheilungen, wonach sie bereits Schwefel mit Metallen zu vereinigen suchten; diese Mittheilungen sind jedoch meist unklar und ohne Angabe bestimmter Resultate. Diese findet man im 8. Jahrhundert bei Geber, welcher in seiner Summa perfectionis magisterii sich folgendermaßen ausspricht: Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum. — — Quodcunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis effigiem; Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (Zinnober). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile, praeter Solem et Jovem; Sol vero difficillime. Als Verbindungsproducte des Schwefels mit Metallen kannte er also das Schwefelkupfer und den Zinnober; er wußte, daß der Schwefel sich nicht leicht mit dem Golde vereinigt, und daß seine Verbindung mit Metallen diese schwerer macht. Die Einwirkung des Schwefels auf geschmolzene Metalle besprachen nachher die Alchemisten als eine häufig vorkommende Sache; Albertus Magnus im 13. Jahrhundert weiß in seiner Schrift de rebus metallicis, daß der Schwefel sich mit allen Metallen, außer dem Golde, auf diese Art verbinden kann, und erklärt dies durch die Annahme ähnlicher Bestandtheile in dem Schwefel und den Metallen (vgl. Theil II, Seite 288).

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

Der Umstand, daß man das hypothetische Princip der Verbrennlichkeit in den gediegenen Metallen als sulphur bezeichnete, macht den Nachweis

etwas unsicher, wann man in natürlich vorkommenden Schwefelmetallen den Schwefelgehalt bestimmt erkannt habe, da die Angabe, in einem Mineral sei sulphur enthalten, keineswegs immer in dem letztern Sinne gedeutet werden darf. Doch scheint mit Sicherheit aus Albertus Magnus' Aussage hervorzugehen, daß ihm der Schwefelgehalt natürlicher Schwefelmetalle bereits bekannt war. Er bezeichnete diese in seiner Schrift de rebus metallicis ziemlich allgemein als Marchasitas, dieses Wort etwa in der Bedeutung nehmend, wie nachher die Bezeichnung Kiese oder Glanze gebraucht wurde, begriff aber bestimmt auch den Schwefelkies darunter. Von der Marchasita sagt er nun: Ipsam habere sulphureitatem comperimus manifesta experientia. Nam cum sublimatur, ex illa emanat substantia sulphurea manifesta comburens. Et sine sublimatione similiter perpenditur illius sulphureitas. Nam si ponatur ad ignitionem, non suscepit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur et ardeat. — Bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bedeutet sulphur der Metalle oder des Antimons fast nie den Schwefel aus den Schwefelmetallen oder aus dem Schwefelantimon; doch kannte er den Gehalt des letztern an gemeinem Schwefel. Er unterscheidet im »Triumphwagen des Antimonii« von dem natürlichen vorkommenden Spießglanzerz zwei Arten, (graues und weißes), und sagt, das eine (Grauspießglanzerz) enthalte viel Schwefel, das andere (Weißspießglanzerz) nicht; daß er unter diesem Schwefel gemeinen versteht, geht aus einer andern Stelle derselben Schrift hervor, wonach sich aus jenem Erz ziehen lasse »ein Schwefel, welcher da brennt wie ein anderer gemeiner Schwefel, so daß man Büchsenpulver daraus bereiten kann«. Hinsichtlich des Schwefelantimons kannte auch Glauber den Schwefelgehalt (vgl. Theil II, Seite 302). Kunkel leugnete in seinen »chymischen Anmerkungen von denen principiis chymicis«, daß in dem Bleiglanz, dem Silberglanz, dem Rothgültigerz u. s. w. Schwefel enthalten sei, obgleich er von dem zweiten bemerkt hatte, daß ein demselben ganz ähnlicher Körper durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel erhalten werden kann, und er auch den Schwefelgehalt in Kupfererzen, in dem Zinnober und dem rohen Spießglanz als erwiesen betrachtete. Daß der Schwefel in dem letzteren mit dem gemeinen vollkommen übereinstimmend sei, bewies er noch besonders in seinem (erst 1716 publicirten) Laboratorium chymicum. Auch N. Lemery betrachtete es in seinem Cours de chymie (1675) als erwiesen, daß der rohe Spießglanz einen dem

Schwefelmetalle. Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

gemeinen Schwefel mindestens sehr ähnlichen Körper enthalte. — Bei Boerhave heißen die Schwefelmetalle semimetalla sulphurea.

Erkenntniß der verschieden großen Verwandtschaft des Schwefels zu den Metallen.

Die verschieden große Verwandtschaft, mit welcher der Schwefel sich mit den verschiedenen Metallen verbindet, erörterte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sogenannten sulphure« (1718). Eine Reihe zusammenhängender Experimente kommt zu jener Zeit noch selten genug vor, daß seine Worte hier Anführung verdienen: »Die Metalle verdienen Aufmerkung, wie der Schwefel eines leichter als das andere ergreifet, welches durch folgende Experiment am klärlichsten zu erweisen. — Wenn man Zinnober, z. E. 6 Untz, mit 2 Untz Reguli Antimonii aus einer Retorte treibet, so gehet das Quecksilber lebendig über; der Schwefel aber wird mit dem regulo, soviel er ergreifen kann, wieder zu Spießglas. — Dieses Spießglas 3 Theil mit 2 Theil Silber verdeckt geschmolzen, so ziehet das Silber den Schwefel an sich (doch fället etwas Silber mit in den regulum) und stehet in einer Schlacke oben. — Diese Silberschlacke mit gleich schwer Blei wieder verdeckt geschmolzen, so fället das Silber mit etwas Blei, und stehet oben auf eine schwefelige Bleischlacke. — Diese Bleischlacke mit halb so schwer Kupfer geschmolzen, so fället das Blei, und stehet eine schwefelige Kupferschlacke darüber. — Diese Schlacke mit halb so schwer Regulo Antimonii und auch halb so schwer Eisen geschmolzen, so fället das Kupfer in den Regulum (welcher nur deßwegen dazu gesetzt wird, weil das Kupfer für sich gar zu schwer schmelzet) und oben stehet eine schwefelige Eisenschlacke. — Diese Eisenschlacke klein zerrieben und mit Scheidewasser das Eisen solviret, so liegt der Schwefel an dem Boden. Ist zwar schwarz; wenn man ihn aber sublimiret, gehet er gelb in die gewöhnlichen flores. — Durch diese Experiment erweiset sich des Schwefels Abfall, von einem Metall an das andere.«

Ansichten über ihre Constitution.

Stahl sprach auch zuerst bestimmt aus (was übrigens schon die ihm zunächst vorhergehenden Chemiker gedacht zu haben scheinen), daß das Metall als reguliniſches in dem Schwefelmetall enthalten ist; seines Beweises, daß sich Schwefel mit keinem verkalkten Metall vereinigt, habe ich schon oben (Seite 78) erwähnt. Auch Boerhave betrachtete in seinen Elementis chemiae (1732) die Metalla sulphurea (welche er übrigens als eine Unterabtheilung der Halbmetalle aufführt, vergleiche Seite 95), als reguliniſches Metall und verum sulphur fossile enthaltend. Proust bewies im Anfange dieses Jahrhunderts noch besonders für viele Schwefelmetalle, daß sie keinen Sauerstoff enthalten, wenn er gleich noch für einzelne,

das Zinnsulphid z. B., einen Sauerstoffgehalt annahm; Berthollet dagegen behauptete 1796 und noch in seiner Statique chymique, daß sich der Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, und meinte namentlich, in manchem Schwefelkies sei das Eisen schwach oxydirt. Die Frage, ob sich Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, gewann besonderes Interesse nach der Entdeckung der Alkalimetalle, wo sie in eine Discussion über die Constitution der Schwefelleber (vgl. Schwefelkalium) überging. — Daß sich eine Schwefelverbindung eines Metalls mit einem Oxyd desselben wirklich chemisch verbinden kann, entdeckte später Arfvedson (1822).

Schwefelmetalle. Ansichten über ihre Constitution.

Was die Schwefelmetalle betrifft, welche durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Oxyde entstehen, so sprach Berthollet schon 1796 aus, daß hierbei der Wasserstoff des erstern sich oft mit dem Sauerstoff der letztern zu Wasser vereinige; er nahm indeß nicht an, daß eine solche Wasserbildung jedesmal vollständig eintrete, er glaubte an die Möglichkeit, es könnten trockne schwefelwasserstoffsaure Metalloxyde bestehen. In seiner Statique chymique (1803) giebt er jedoch an, Gay-Lussac habe für mehrere von ihm angeführte Beispiele die Unrichtigkeit seiner Ansicht bewiesen.

Proust's Untersuchungen (vgl. Theil I., Seite 359) stellten fest, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Metallen nur in constanten Gewichtsverhältnissen stattfinden. Die Uebereinstimmung, welche zwischen den Oxydations- und den Schwefelungsstufen eines Metalls stattzufinden pflegt, hob vorzüglich Berzelius (seit 1811) hervor.

Daß sich Schwefelverbindungen unter einander, ähnlich wie Sauerstoffverbindungen zu Salzen, vereinigen können, entdeckte gleichfalls Berzelius. Schon in einer Abhandlung über die geschwefelten Alkalien und Erden in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1821 machte er darauf aufmerksam, daß sich die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle ebenso vereinigen, wie die Oxyde dieser Körper unter sich zusammentreten. Die so entstehenden Schwefelsalze untersuchte er genauer noch 1825 und 1826.

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei ihrer Bildung.

Die Feuererscheinung, unter welcher sich der Schwefel mit Metallen vereinigt, scheint zuerst van Helmont wahrgenommen zu haben, welcher angiebt, bei dem Rösten von Blei mit Schwefel und Quecksilber Feuer wahrgenommen zu haben, ohne daß ein brennender Körper die Mischung berührt habe. Später spricht Kunkel manchmal davon, das lumen des Schwefels scheide sich mit dem volatile desselben ab, wenn man Schwefel mit Metal-

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

len, namentlich mit Kupferfeile, erhitze, wo der andere Bestandtheil des Schwefels, eine Säure, sich mit der Erde der Metalle vereinige; er erwähnt namentlich in seinem Laboratorium chymicum (1716 erschienen) des Erglühens von Schwefel mit Zinn, Blei und Antimon bei dem Erhitzen und vergleicht es mit demjenigen, welches sich bei dem Erhitzen mit Salpeter zeige. Stahl war gleichfalls mit dieser Erscheinung wohl bekannt, und suchte sich bereits zu erklären, wie diese Feuererscheinung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen kann; sie beruht nach ihm auf einer Abscheidung des Phlogistons aus dem Schwefel und aus dem Metalle, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure (1718)« sagt er darüber: »Ich bemerke nur kürzlich von der Entzündung des Schwefels mit dem Eisen, Zinn und Blei, daß allerdings so viel vom Schwefel mit solchen Metallen sich wirklich flammend entzündet, auch wirklich dergestalt destruiret werde, daß es sein Theilchen Verbrennliches, mit gleichmäßigen Theilchen in solchen Metallen haftenden brennlichen Wesens vergesellschaftet, fahren lasse; — — und daß eigentlich das, in solcher Salzmischung innig verhaftete Wasserstäubchen, da es in solcher Losreißung wie zu einem Luftdunst wird, den Brand der brennlichen Stäubchen in die Heftigkeit und Gestalt einer lichten Flamme, oder doch (mit dem Eisen) rothen hellen Gluth, aufblase.« Und in derselben Schrift: »Das einige möchte zu weiterem Nachdenken kürzlich berühret werden, daß der Schwefel auch mit dem Quecksilber selbsten ein solches Entzünden abgebe, wovon sich ein schwarzer Rauch an die Seiten, zumal eines engen dazu gebrauchten Kolbens anschläget.« Nachher wurde dieses Phänomen lange Zeit hindurch nicht beachtet; deutlich beschreibt es wieder Scheele, welcher in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) sagt: »Man siehet beinahe bei jedwedem Metalle, welches im Feuer mit Schwefel eine Vereinigung eingehen kann, daß in eben dem Augenblicke, da solches geschiehet, die Mischung sich entzündet; es entsteht aber auch eine dergleichen ähnliche Erscheinung, wenn diese Verbindung in verschlossenen Gefäßen unternommen wird.« Er beschreibt nun, wie sich bei dem Erhitzen in einer Retorte Eisen oder Blei mit Schwefel unter Entwicklung eines rothen Lichtes vereinige. Scheele gab die Erklärung, bei dieser Vereinigung trete das Phlogiston aus dem Metalle, und vereinige sich mit der Hitze, welche man zuführe, zu Licht. Für die ersten Antiphlogistiker, welche jede Verbrennung als die Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff betrachteten, war es damals schwer, eine Erklärung zu geben; indem sie die Feuererschei-

nung davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Wasser zugegen sei, deren Sauerstoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich mache, arbeiteten sie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Versuchen einen Einwurf gegen das Lavoisier'sche System ableiteten. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwlandt, Bondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererscheinung auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in sauerstofffreien Gasen stattfindet. Berthollet zuerst unter den Antiphlogistikern gestand hierauf zu, daß eine Feuererscheinung bei der Bildung von Verbindungen auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

Phosphor (von φωςφόρος, Licht gebend, Lichtträger) hieß während des vorigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu sein, leuchtet. Das erste chemische Präparat, an welchem man diese Eigenschaft wahrnahm, war der schon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bononische Leuchtstein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640 unter dem Namen Litheosphorus (aus litheophosphorus, steinerner Lichtträger, zusammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus beschrieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den Chemikern, als der Deutsche Balduin 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum hermeticum bezeichnete.

Phosphor.

Früherer Begriff dieses Wortes.

Der letztere Name trug sich bald auf den jetzt ausschließlich als Phosphor bezeichneten Körper über, dessen chemische Erkenntniß wir jetzt genauer betrachten wollen, ohne zugleich die Geschichte aller sonst als Phosphor bezeichneten Substanzen schon hier zu geben, da sich dafür weiter unten bessere Gelegenheiten bieten werden.

Hinsichtlich des Antheils, welchen verschiedene Chemiker an der Entdeckung des Phosphors haben, herrscht insofern einige Ungewißheit, als sie selbst sich ihre Verdienste zu vindiciren suchten, aber von Gleichzeitigen Widersprüche erhoben wurden. Am vollständigsten verbreitet sich über die Entdeckung des Phosphors Kunkel in seinem Laboratorium chymicum. Diesem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1774 entdeckte, seine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Entdeckung des Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieses Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reisen müssen, und ein Probestück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieses in Hamburg vorgezeigt habe, sei ihm gesagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der sich Doctor Brand nennen lasse, habe neulich eine ähnliche Substanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntschaft gemacht, auch dessen Präparat gesehen, die Zubereitung desselben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereist sei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, so habe er diese selbst zu entdecken gesucht. Er gesteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargestellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die ersten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergsche Professor Kirchmaier beschrieb ihn 1676 in einer Dissertation: Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta, und Kunkel selbst publicirte 1678 eine »öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibnitz, von welchem die Miscellanea Berolinensia von 1710 einen Aufsatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In diesem finden sich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch scheint Leibnitz mit den in Rede stehenden Personen gut bekannt gewesen zu sein. Er sagt aus, Brand sei früher Soldat gewesen, und habe sich durch Heirath Vermögen erworben, dieses aber durch alchemistisches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weisen gesucht, sondern nur nach Particularprocessen (um einzelne Metalle zu veredlen) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liquor habe darstellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen solle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nicht sogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen sei, habe er sich fälschlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besitzer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Krafft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Krafft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: The Aërial Noctiluca etc. (1680), New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den Philosophical Transactions für 1692 veröffentlicht. — Krafft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc., 1731, aussagt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt.

Entdeckung des Phosphors.

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer. Aehnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, da Krafft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Letzterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jeden lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener

Darstellung des Phosphors.

Darstellung des Phosphors.

Zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten; sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hankwitz, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die anderen Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730) wurde damals die Unze Phosphor in England mit $10^1/_2$, in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, Cl. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Erstern veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harne anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner Dissertatio de phosphoro liquido et solido. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensaamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath (1771) sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, ob er dieses gefunden habe. Bergman schrieb in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche wies die Phosphorsäure zuerst Gahn (1780) nach,

in der Verbindung mit Bleioxyd; Klaproth und Proust fanden sie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Benennung des Phosphors.

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphorescirenden Substanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterschieden. Bei Kunkel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. s. w. Im 18. Jahrhundert wird er meist nach den Entdeckern Brand'scher, Kunkel'scher, Krafft'scher oder Boyle'scher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft englischer, weil der meiste von England kam; von seiner Herkunft wurde er meist als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieser Substanz ausschließlich, als bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur die anderen Körper, welche diese Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenschaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits seine Auflöslichkeit in Oelen kannte, und daß Sage 1781 seine reducirende Kraft auf Metalllösungen entdeckte.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Die Ansichten über die Constitution des Phosphors waren sogleich der phlogistischen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erstern Körpers der Aufstellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Aeußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor sei der fetteste (brennbarste) Theil des Urins, welcher an eine sehr entzündbare Erde concentrirt sei, wurden bald verlassen, und man erkannte an, der Phosphor bestehe aus Phlogiston und der Säure, welche bei seiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieser Rückstand der Verbrennung saure Eigenschaften habe, hatte schon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorsäure sogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zusammensetzung ebenso einfache, wie etwa die Schwefelsäure. Stahl lehrte im Gegentheil, sie bestehe aus Phlogiston und Salzsäure; er stützte sich darauf, daß in dem Harn viel Kochsalz enthalten sei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derselben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich sei. So sicher sprach Stahl diese Ansicht aus, daß er in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzsäure auf eine passende Art mit Phlo-

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrte (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen Observationum physico-chymicarum selectiorum L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen Elementis Chemiae (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut simillimum acedine et pondere liquorem. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hanckwitz in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Hellot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: par cette décomposition, on reconnaît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deßhalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogistisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-

brennung des Phosphors entstehende Säure mehr wiegt, als dieser, und daß diese Gewichtszunahme von Luftabsorption herrührt, und er bewies dieses noch vollständiger in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorsäure publicirte er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorsäure als aus Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt, und untersuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorsäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure darstellen, nachdem schon Scheele in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieser Entstehungsweise der Phosphorsäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemisches Element anerkannt; die wenigen Hypothesen, welche über seine Mischung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Wasserstoff, mit einer kleinen Beimischung von Sauerstoff, bestehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerstoff in seiner Mischung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu besprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgestellt und ebenso widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypothese in Betreff der Zusammensetzung des Schwefels angegeben wurde.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Hinsichtlich der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derselben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorsauren Salze auf Silbersolution scheint zuerst Marggraf untersucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe silberhaltige Farbe machen, indem man salpetersaures Silber mit schmelzbarem Urinsalz (phosphorsaurem Natronammoniak) niederschlage. Daß geglühetes phosphorsaures Natron Silberlösung nicht mehr gelb, sondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterschied die in diesem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen. Daß die so veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Lussac 1829. Die übrigen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure sind zu neu, als daß sie hier angeführt zu werden brauchen; das nur ist noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verschiedenheit in der Reaction auf Eiweißlösung entdeckten, welche frisch geglühete und längere Zeit in Wasser gelöste Phosphorsäure zeigen.

Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors.

Darauf, daß sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, machte Lavoisier bereits 1777 aufmerksam. Sage beschrieb damals die Eigenschaften der Säure, welche bei langsamer Verbrennung des Phosphors entsteht, und erhielt Resultate, die von den Beobachtungen Lavoisier's über die Phosphorsäure abwichen, was dieser durch die Annahme erklärte, bei der schnellen Verbrennung bilde sich eine andere Säure, als bei der langsamen. Diese beiden Säuren wurden damals als acidum phosphori per deflagrationem und acidum phosphori per deliquium, von 1787 an als acide phosphorique und acide phosphoreux unterschieden. Fourcroy und Vauquelin untersuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darstellung durch langsame Verbrennung B. Pelletier*) 1785 eine bessere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Wasser stellte die eigentliche phosphorige Säure zuerst H. Davy 1812 dar. Es unterschied diese von der durch langsame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen acide phosphoreux auf die erstere über; die letztere, bisher mit diesem Namen bezeichnete, nannte er acide phosphatique, und zeigte, daß sie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt sie aber doch für eine bestimmte chemische Verbindung, während sie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorsäure enthalte auf dieselbe Menge Phosphor noch einmal so viel Sauerstoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwasserstoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogistikern wurde es sogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieselbe Luftart 1784 selbstständig

*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, starb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joseph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Professor an der Ecole de pharmacie, deren Vicedirector er später wurde; die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1840 als associé libre auf; er starb 1842.

entdeckte, sie in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über das Schwefelwasserstoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von Wärmestoff Luftgestalt angenommen habe, betrachtete. — Das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhielt zuerst B. Pelletier 1790, bei dem Erhitzen von Säure, welche durch langsame Verbrennung des Phosphors dargestellt worden war. Das so bereitete Gas explodirte bei Mischung mit Sauerstoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man auch diese Luft bereits als Phosphorwasserstoff angeführt, später wurde sie aber wenig beachtet, und H. Davy, welcher sie 1812 ebenso wie Pelletier darstellte und ihre Zusammensetzung untersuchte, wird deßhalb gewöhnlich als ihr Entdecker genannt.

Phosphorwasserstoffgas.

Bei der Berichterstattung über die Phosphorsäure habe ich oben nur die Angaben über die reine Säure zusammengestellt; hier ist noch Einiges über das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus Knochenasche mit Vitriolöl dargestellt wird und zu einem luftbeständigen Glase geschmolzen werden kann. Diese unreine Phosphorsäure war schon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigstens kann folgende Stelle aus Becher's Physica subterranea (1669) auf keinen andern Körper gehen. Ueber die verglasbare Erde sagt er hier: Hoc est quod inferre volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mineralibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in animalibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem, imo omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum apparatus (chinesisches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae animali mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas esset et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus terris (der vegetabilischen und mineralischen) in homine analogiam esse, imo complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem, qui ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossibus meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam, nullis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui generis colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen narcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis fieri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est,

Phosphorglas.

Phosphorglas. in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — — Qua vero manipulatione praeparetur, non est propositi mei, propter varios abusus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung der Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulletier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, durch Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgeschiedenen Phosphorsäure, als eine neue Entdeckung. Proust zeigte 1781, daß diesem Glase immer noch phosphorsaurer Kalk beigemischt ist.

Phosphorf. Natronammoniak u. phosphorf. Natron. An was die Phosphorsäure im Harn gebunden ist, war längere Zeit unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor sei in den flüchtigen Theilen des Urins enthalten, welche aber im frischen Zustande durch gewisse andere Theile gebunden würden; man müsse zur Phosphorbereitung den Urin erst abdampfen und dann faulen lassen, und nicht umgekehrt, weil sonst bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei würden. Erst Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorsäure des Harns in dem Salz enthalten ist, welches man aus demselben durch Abdampfen krystallisirt erhalten kann. Phosphorsaures Salz aus dem Harn ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen und von ihnen bei dem Löthen der Metalle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zusammenfügen), womit sie sehr verschiedenartige Stoffe bezeichneten, begriffen sie auch eine Substanz, welche zum Löthen der Metalle diene und aus Urin künstlich dargestellt werde. Geber spricht in seiner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückstande von abgedampftem Urin mit Wasser ausgezogen und krystallisirt werden soll, schwerlich also unverändertes Harnsalz war. Ganz dasselbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzustellen, lehrte J. Hollandus im 15. Jahrhundert in seinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zusätzen zum Probiren der Erze auf trocknem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn spricht später van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterschied es von dem Kochsalz und dem flüchtigen Laugensalze. Marggraf bestimmte zuerst das aus dem abgedampften Urin krystallisirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten ist, welches in höherer Tempe-

ratur weggeht; er irrte, indem er den Rückstand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden gewesen sei. Daß darin noch Natron enthalten sei, entdeckte Proust 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinsalz (kohlens. Ammoniak) unterschieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, insofern es aus dem Menschen stammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmus als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmus entgegengesetzt wurde.

Phosphors. Natronammoniak u. phosphors. Natron.

Das nach dem Auskrystallisiren des ammoniakalischen Harnsalzes aus dem Urin anschießende phosphorsaure Natron nahm zuerst Hellot 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beschrieb es Haupt in seiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erstern Salze besonders nach seiner Eigenschaft unterschieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlsalz bezeichnet (seltener, nach Marggraf, als zweites schmelzbares Harnsalz). Pott hielt es in seiner Abhandlung von dem Urinsalz (1757) für eine Art Glaubersalz. Daß in ihm Natron enthalten sei, zeigte Proust 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorsäure, sondern er erklärte 1781 den Körper, der sich durch Behandeln des Perlsalzes mit Säuren und Weingeist (sog. saures phosphorsaures Natron) daraus abscheiden lasse, für eine eigenthümliche Substanz, welche in dem ammoniakalischen Harnsalze mit Phosphorsäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlsalze nur mit Natron verbunden sei. Diese vermeintlich eigenthümliche Substanz benannte Bergman als Perlsäure; Klaproth und Scheele zeigten 1785, daß sie saures phosphorsaures Natron sei. — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron wurde durch Vereinigung seiner Bestandtheile häufiger dargestellt, nachdem es der Engländer Pearson 1787 in den Arzneischatz eingeführt hatte.

Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst Marggraf (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er so nur die Verbindungen desselben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte B. Pelletier (seit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst Smithson Tennant 1791 bei seinen Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure,

Phosphormetalle.

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlensauren Kalk einwirken ließ; seine Bereitung und Eigenschaften beschrieb zuerst öffentlich Pearson 1792.

Selen.

Die Entdeckung des Selens ist hier nur kurz zu besprechen, da dieselbe fast in die neueste Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher sich bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte; zu der Darstellung dieser Säure war Schwefel aus Fahluner Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (σελήνη, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerst gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueste Studium seiner Verbindungen. Als die wichtigste Erweiterung dieser Untersuchungen ist hier nur der Entdeckung der in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure correspondirenden Selensäure durch Mitscherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der schwefligen Säure entsprechende Oxydationsstufe des Selens als Selensäure bezeichnet worden.

Boron und Verbindungen desselben.

Es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Alten bereits mit dem Borax bekannt waren; was sie als Chrysocolla benannten, war sicher kein Borax, wie Einige seit Agricola darauf hin annahmen, daß jene Substanz zum Löthen angewandt wurde, sondern die Chrysocolla der Alten war ein Kupfererz oder mit Kupfer gefärbtes phosphorsaures Salz aus dem Urin. — Das Wort Borax findet sich zuerst in den lateinischen Uebersetzungen der Geber'schen Schriften; es soll von dem arabischen Worte borak, weiß, abstammen, bei anderen Arabern aber wird es Baurach geschrieben. Ob dieser Baurach oder Borax der Araber auch die jetzt so benannte Substanz bezeichnete, ist schwer zu entscheiden; Geber setzt seinen Borax oft zu schmelzenden Substanzen und betrachtet ihn als ebenso wirkend, wie Glas; ich kenne keine Stelle in seinen Schriften, welche deutlich über die Natur der gemeinten Substanz entscheiden ließe. Hinsichtlich der Zubereitung derselben sagt er in seinem Buch de investigatione magisterii nur: Vitrum et borax, si debito modo fuerint facta, non indigent praeparatione. Bei anderen arabischen Schriftstellern, Avicenna z. B., bedeutet Baurach fixes Alkali, und lange wurde auch der Borax nur für ein unreines mineralisches Laugensalz gehalten.

Borax.

So unklar ist die Geschichte des Borax in früheren Zeiten; auch bei den abendländischen Chemikern wird lange nichts Bestimmtes über ihn gemeldet. Ich kann mich nicht entsinnen, etwas Deutliches über ihn bei den Alchemisten des 13. und 14. Jahrhunderts gelesen zu haben; bei Raymund Lull und bei Roger Baco findet sich manchmal der Name, aber ohne weitere Angabe der Eigenschaften (so werden bei dem Ersteren in dem theoretischen Theil seines Testaments atramenta, vitriola, marcasitae, alu-

Borax.

mina, sales et baurax zusammengestellt, und der Letztere giebt in seinem speculum alchymiae über omnia genera magnesiarum, marchasitarum, tutiarum, atramentorum seu vitriolorum, aluminum, baurach, salium et aliorum multorum ein allgemeines Urtheil ab). Aus dem 15. Jahrhundert schreibt Basilius Valentinus in seinem Triumphwagen des Antimonii mehrmals vor, bei der Bereitung gewisser Präparate »Venedischen Borras« anzuwenden, ohne jedoch auf eine genauere Besprechung dieser Substanz einzugehen. Höfer hat aus einem Manuscript aus demselben Jahrhundert, welches eine Schrift von Paul von Canotanto enthält (Theoria ultra estimationem peroptima ad cognitionem totius alkimiae veritatis) eine Stelle mitgetheilt, wo der Borax als Mittel zum Löthen angeführt wird: Borax, cujus usus est necessarius ad incinerationem corporum et ad bonam et intimam unionem metallorum. Sunt autem ejus species plures; quia quaedam est nigri coloris aurificibus valet. Im 16. Jahrhundert spricht Agricola vom Borax, aber auch noch sehr undeutlich, und alle seine Angaben durch stete Beziehung auf die Chrysocolla der Alten (welche er für identisch mit dem Borax hält) verwirrend. — Libavius nennt in seiner Alchymia (1595) jedes Salz Borax, was zum Löthen dienen kann.

Frühere Ansichten über seine Bereitung.

Unter dem Abschnitte Compositiones boracis sagt er: Aurifabrorum ingenia ad ferruminandum aurum, argentumve, varias invenerunt chrysocollas, quas boraces appellant. — Huc tales compositiones referri possunt: Alumen et sal petrae solvuntur aqua, solutiones commiscentur et coagulantur. Coagulo adduntur liquores oleosi. Vel: Amylum, mastix, euphorbium coquuntur una ad spissitudinem ex vino. Digeruntur in fimo ad massam. Aehnliche Zusammensetzungen giebt er noch mehrere an. Von dem eigentlichen Borax sagt er später, nachdem er der Bildung von Krystallen aus Schwefelsäure und Ammoniak (vergl. Seite 250) erwähnt hat: affinis his crystallis est borax; bespricht aber auch nicht die Natur desselben, sondern giebt nur nochmals Vorschriften, ihn künstlich darzustellen. Er wird nach ihm ex nitro nativo scissili duro, vel etiam ex cinereo gleboso bereitet. Fit ex alumine rupeo et sale ammonio in sero lactis solutis, depuratis summopere, et conglaciatis, giebt er genauer an. Aliter fit ex nitro Alexandrino, vel nitro vulgari soluto aqua minerali vitriolata, ita ut coletur, coquatur ad medias, et coaguletur in glaciem crystallinam. — — Borax Venetianus: Lactis vaccini destillati libras duas, mellis despumati trien-

tem, croci sesquidrachmam, salis petrae pellucidi dulcis libras quatuor. Solve super prunis. Adde lixivii facti ex cinere bono et calce testarum ovorum libras tres. Loca in olla vitrata in cella per mensem. Congelascent in lapillos. Horum libram solve in quatuor libris fontanae destillatae super igni; despuma, filtra, congela. Alii ex sale petrae et urina puerorum conficiunt, sicut et ex nitro nativo et urina, commistis, coactis et coagulatis. Alii saccharo soluto addunt salem nitri, sodam, tartarum, seu crystallos ex faecibus vini, colant per filtrum diligenter. Congelascere loco frigido in tessellas sinunt.

Frühere Ansichten über seine Bereitung.

Ich habe diese Vorschriften hier weitläufiger mitgetheilt, weil sie am besten einen Begriff über die Unwissenheit geben, in welcher man am Ende des 16. Jahrhunderts über die Herkunft und die Natur des Borax war. Diese Unwissenheit erstreckte sich in gleichem Maße auch noch über das 17. Jahrhundert; allgemein galt der Borax als ein Kunstproduct der Venetianer, welche vorzüglich ihn in Europa zu Markte brachten; sie allein auch gaben sich mit dem Raffiniren des Borax ab und kannten ihn im rohen Zustande. — Als ein Kunstproduct betrachtete den Borax der sonst so gelehrte spanische Metallurg Alonso Barba, und hielt ihn in seiner Schrift El arte de los metales etc. (1640) für eine Art Salpeter, welche aus Harn bereitet oder aus Salmiak und Alaun zusammengesetzt sei. Die alte Meinung, daß die Venetianer allen Borax selbst machen, bestritt zwar Stahl (im Specimen Becherianum, 1702) und erklärte richtig, daß sie ihn nur reinigen, und Cl. J. Geoffroy beschrieb 1732 den rohen Borax recht genau; aber daß dieser mindestens ein Kunstproduct sei, wurde noch immer fast allgemein geglaubt. Stahl selbst behauptete, bei der Bearbeitung des Antimons mit Alkalien einen wahren Borax erhalten zu haben. Noch 1753 veröffentlichte ein Däne, Dr. Cnoll, der Borax werde in Indien aus Alaun, dem Milchsaft von Euphorbium und Sesamöl bereitet, und 1773 beschrieb Baumé eine angebliche Beobachtung, wonach eine Mischung von weißem Thon, Fett, Wasser und Pferdemist, nachdem sie 18 Monate lang an einem feuchten Orte gestanden, wahren Borax gegeben habe (dieselbe Mischung, ohne Pferdemist, gab Boraxsäure).

Ansichten über seine Constitution.

Eine genauere Erkenntniß des Borax ging aus seiner Zerlegung hervor. Schon im 17. Jahrhundert erklärten ihn Einige für ein Salz, aber nur darauf hin, daß er weder mit Säuren noch mit Alkalien aufbrause.

Borax.

Ansichten über seine Constitution.

Was seine Bestandtheile seien, wußte man nicht. Becher meinte in seiner Physica subterranea (1669), Borax werde gebildet, wenn die Universalsäure (vergl. Seite 13) mit einer schmelzbaren Erde zusammentreffe. Aus seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien schloß N. Lemery 1703, er müsse ein sel salé sein. Den mineralischen Salzen ordnete auch Stahl 1702 den Borax zu, ohne sich über die Constitution desselben klar zu werden; ebenso Boerhave 1732. L. Lemery erklärte ihn dann 1729 wieder für ein Laugensalz, weil seine Auflösung die Metallsolutionen präcipitire, wie die eines wahren Alkali's; von den anderen Laugensalzen unterscheide sich der Borax nur dadurch, daß er mit Säuren nicht aufbrause. Dieser Meinung war auch Cl. J. Geoffroy 1732 nicht abgeneigt, und erst 1747, nachdem Boraxsäure und Natron schon längere Zeit in dem Borax nachgewiesen waren, stellte man richtigere Ansichten über seine Constitution auf.

Boraxsäure.

Die Darstellung der Boraxsäure wurde zum ersten Male in bestimmter Weise durch Homberg beschrieben. Schon Becher spricht zwar in dem II. Supplement (1674) zu seiner Physica subterranea von einem flüchtigen Salze, welches sich aus Vitriol oder Vitriolöl und zerflossenem Kali oder Borax darstellen lasse, aber so kurz und unbestimmt, daß man die Entdeckung der Boraxsäure nicht wohl von ihm an datiren kann. — Homberg theilte in den Pariser Memoiren für 1702 einen Aufsatz mit, wo er über das Salz als chemisches Princip im Allgemeinen, sehr unklar, handelt; hier beschreibt er nun auch einen Versuch, welcher als Beispiel einer Verflüchtigung fixer Laugensalze dienen soll, und schreibt vor, Vitriollösung mit Borax stark zu erhitzen; es sublimire zuletzt ein Körper, welchen er sel volatil narcotique du vitriol nannte, indem er die mit den Wasserdämpfen sublimirende Boraxsäure als aus dem Vitriol entstehend betrachtete. Von der beruhigenden arzneilichen Wirkung, welche man an dem neuen Körper wahrnehmen wollte, wurde er dann auch als sal sedativum, Sedativsalz, bezeichnet. Stahl in seiner Abhandlung von den Salzen (1723) und L. Lemery in den Pariser Memoiren (1728) zeigten, daß dieser Körper aus dem Borax auch mittelst anderer Säuren, als der des Vitriols, bereitet werden könne; Lemery betrachtete ihn aber auch noch nicht als Bestandtheil des Borax, sondern meinte, in dem Sedativsalze sei die angewandte Säure mit dem Borax verbunden. — Die Boraxsäure war bisher immer durch Sublimation bereitet worden; in größerer Menge sie durch Krystalli-

sation darzustellen, lehrte Cl. J. Geoffroy 1732. Durch Behandlung mit Schwefelsäure stellte er außerdem aus dem Borax Glaubersalz dar (daß dieses so bereitet werden könne, hatte bereits 1722 Henkel in seiner Flora saturnizans nach den Erfahrungen Meuder's, eines Dresdener Chemikers, angegeben). Geoffroy's Ansichten über die Constitution des Borax sind sehr unklar; bald scheint er noch den Borax als eine Art Alkali, und das Sedativsalz als aus Borax und der angewandten Mineralsäure zusammengesetzt, das erhaltene Glaubersalz aber als im Borax präexistirend zu betrachten, bald meint er, die Mineralsäure trenne aus dem Borax zwei Arten von Salzen, ein sublimirbares und ein fixes, und aus der Glaubersalzbildung folge, daß der Borax dieselbe Erde (Basis), wie das Kochsalz, enthalten müsse. Er entdeckte auch, daß das Sedativsalz dem brennenden Weingeist eine grüne Farbe mittheilt. — Zu der unrichtigen Ansicht über das Sedativsalz, wie sie von L. Lemery ausgesprochen worden war, neigte auch Pott hin, welcher 1741 über den Borax schrieb.

Richtigere Resultate über die Constitution des Borax erhielt endlich Baron *), welcher zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand 1747 und 1748 der Pariser Akademie vorlegte. Daraus, daß man das Sedativsalz immer gleich erhalte, welche Säure auch zu seiner Bereitung genommen sei, schloß er, daß in die Zusammensetzung desselben nichts von der angewandten Säure eingehe, sondern daß das Sedativsalz im Borax fertig gebildet, und zwar an Natron gebunden, sei. Er lehrte den Borax durch Verbindung seiner Bestandtheile darstellen; er zeigte außerdem, daß das Sedativsalz an sich nicht flüchtig sei, sondern nur durch die Beihülfe von Wasserdämpfen sublimire. Das Sedativsalz selbst betrachtete er als eine zur Zeit noch unbekannte Substanz; doch entdeckte er, daß es in der Hitze den Salpeter und das Kochsalz unter Austreibung ihrer Säuren zerlege. — Man glaubte damals, diese Eigenschaft deute auf einen Gehalt des Sedativsalzes an Vitriolsäure hin, und in dieser Beziehung stellte Bourdelin 1753 Versuche an, ohne jedoch zu einem Resultate über die Zusammensetzung des Sedativsalzes zu kommen.

---

*) Theodor Baron war 1715 zu Paris geboren; er widmete sich dem Studium der Medicin und Chemie, und erlangte 1742 den Doctorgrad in der erstern Wissenschaft. 1752 trat er der Akademie der Wissenschaften zu; seine Untersuchungen sind nicht zahlreich. Er starb 1768; an seine Stelle rückte Lavoisier in die Akademie ein.

Boraxsäure.

Gegen Baron's Ansicht trat Cadet 1761 der ältern unrichtigen Meinung bei, das Sedativsalz sei in dem Borax nicht fertig gebildet enthalten Er behauptete außerdem, der Borax enthalte als wesentliche Bestandtheile auch Kupfer, Arsenik und eine verglasbare Erde. Ihn bestritt Baumé; aber wenn auch die Mehrzahl der Chemiker jetzt die Zusammensetzung des Borax aus Sedativsalz und Natron anerkannte, so blieben doch immer noch viele Zweifel über die Natur des erstern. Daß dieses stets sauer sei, hatte Cadet gezeigt; er nahm aber an, in ihm sei Salzsäure enthalten. Andere glaubten noch an einen Gehalt von Vitriolsäure in ihm, Sage meinte, es enthalte Phosphorsäure, und so wurden noch viele unbewiesene und verschiedene Hypothesen aufgestellt.

Bei der Reform der Chemie durch das antiphlogistische System wurde dieser Unsicherheit insofern gesteuert, als man das Sedativsalz jetzt, unter dem Namen der Boraxsäure, als Säure anerkannte, in welcher der Analogie nach Sauerstoff enthalten sei, mit einem noch unbekannten Körper verbunden. Crell glaubte 1799 darin Kohlenstoff nachweisen zu können, ohne daß man jedoch an dieses Resultat glaubte. Gay-Lussac und Thénard zerlegten zuerst (1808) die Boraxsäure und stellten ihr Radical, das Boron, dar; fast zu gleicher Zeit machte H. Davy dieselbe Entdeckung. Der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure, welcher bis dahin sehr verschieden bestimmt worden war, wurde 1824 durch Berzelius festgestellt.

Boron.

Die Boraxsäure entdeckte in dem Lagone di Monte rotondo in Toscana (1777) H. F Höfer, Director der Hofapotheke in Florenz. — Im Mineralreiche fand die Boraxsäure zuerst Westrumb (1788) bei der Untersuchung des von Lasius kurz vorher (1787) aufgefundenen sogenannten cubischen Quarzes (Boracits).

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor.
Kochsalz.

Das Kochsalz ist seit den ältesten Zeiten bekannt, doch findet sich eine genauere Beschreibung erst bei den Griechen und den Römern zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung. Wie Dioskorides der Spaltbarkeit des Steinsalzes erwähnt, habe ich bereits bei der Untersuchung mitgetheilt, ob das sal ammoniacum der Alten unser Salmiak war (Seite 237). Das aus dem Meerwasser durch freiwillige Verdunstung sich absetzende Salz wird von Dioskorides als ἁλὸς ἄχνη, Salzschaum, unterschieden. Beachtet war schon zu jener Zeit, daß das Zerknistern im Feuer, welches das gewöhnliche Kochsalz zeigt, nicht bei jedem Salze stattfindet, daß einiges Salz, welches im Feuer nicht verknistert, bei seiner Auflösung in Wasser kleine Explosionen zeigt; obgleich aus dem, was Plinius darüber angiebt, nicht hervorgeht, ob die Alten diese Kennzeichen bereits zur Unterscheidung des durch Sieden erhaltenen und des natürlich in Massen vorkommenden Kochsalzes anwandten (in igne nec crepitat nec exsilit Tragasaeus [sal, aus Tragasa in Albanien], neque Acanthius [von Akanthus in Macedonien] ab oppido appellatus; nec ullius spuma, aut ramentum, aut tenuis. Agrigentinus [aus Sicilien], ignium patiens, ex aqua exsilit, drückt sich Plinius aus). — Ueber die Gewinnung des Kochsalzes bei den Alten ist hier nicht weitläufiger zu handeln, da dieses mehr der Geschichte der Technologie zukommt.

Das Kochsalz zum chemischen Gebrauche zu reinigen, versuchte zuerst Geber im 8. Jahrhundert. Sein liber investigationis magisterii enthält die Vorschrift: Sal commune comburatur; combustum in aqua communi vel aqua clara fontis calida solvatur, solutum per filtrum distillatur, distillatum per ignem lentum in parapside vitreata, vel vase terreo plumbato, et non in metallo, congeletur; congelatum calcinetur per diem et noctem in igne mediocri, et serva ipsum sic sufficienter mundatum.

Kochsalz. Daß das Kochsalz bei strenger Kälte mit Wasser verbunden krystallisiren kann, entdeckte Lowitz *) 1793.

Was die Erkenntniß der Constitution des Kochsalzes anbetrifft, so verweise ich hier auf die Geschichte der Salze im Allgemeinen, welche sich vorzüglich an die Meinungen über das Chlornatrium, das Prototyp der Salze, anschließt, und die ich zu Anfange dieses Theils gegeben habe (vrgl. namentlich S. 74 ff.); über die Bedeutung des Namens Salz wurde ebenso schon Seite 2 gehandelt. Die Erkenntniß der Basis in dem Chlornatrium werde ich im folgenden Theile bei dem Natron ausführlicher besprechen; hier ist zunächst zu untersuchen, wie man die Säure aus jenem Salze darstellen lernte.

Salzsäure. In dem II. Theile, Seite 39, wurde bereits mitgetheilt, daß schon die Alten die Cämentation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Alaun kannten, welche Mischung durch die Entwicklung von Salzsäure wirkt. — Die arabischen Alchemisten kannten bereits die Salzsäure in ihrer Mischung mit Salpetersäure, das Königswasser, wie weiter unten ausführlicher zu belegen ist, aber der reineren wässrigen Salzsäure wird zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt. Was er Salzgeist nennt, bedeutet zwar nicht immer diese Säure, sondern manchmal wird darunter das hypothetische Element Salz im reineren Zustande begriffen, aber was bei ihm spiritus salis heißt, ist unzweifelhaft Salzsäure. Bereitung. Er verspricht mehrmals, die Bereitung dieses Körpers zu lehren, ohne daß ich jedoch eine ausführlichere Anweisung bei ihm finden könnte; am deutlichsten ist eine Stelle in dem Triumphwagen des Antimonii, wo er sagt: »Nimm guten Vitriol und Sal commune, in gleicher Viele oder Quantität, und distillir per latus ein Wasser davon«, aber dieses Wasser heißt hier bei ihm nicht spiritus salis, sondern aqua caustica. — Bei Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts wird unter verschiedenen Anweisungen zur Bereitung des spiritus salis (unter welchem er auch noch andere Substanzen, als die Salzsäure, begriffen zu haben scheint) auch schon der Austreibung mittelst Thon gedacht; in seiner Alchymia (1595) sagt er: In sale soluto exstingue candentes lateres, quos, ubi sat sunt poti, destilla; destillatum quidam nominant oleum salis viridis. Nonnulli ta-

*) Tobias Lowitz, russischer Hofrath, Oberapotheker und Professor der Chemie zu Petersburg, starb 1804.

men igni eliquant salem, et in eo restinguunt lateres; salem qui foris accrevit, abstrahunt, lateres destillant.

Salzsäure. Bereitung.

Basilius Valentinus und Libavius hatten beide die auflösende Kraft der so erhaltenen Flüssigkeit gut gekannt, der Letztere hatte sie deßhalb auch unter die spiritus, welche er allgemein als aquas solventes definirte, gerechnet. Die Salzsäure scheint indeß doch weniger dargestellt worden zu sein, als die anderen damals bekannten Mineralsäuren; wenigstens behauptet Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), sie sei am theuersten unter allen Säuren, und am schwersten zu bereiten. Als bekannter Methoden erwähnt er der auch nach ihm noch oft gebrauchten: »Etliche haben das Salz mit Töpfererden zu globulis gemacht, getrucknet und per retortam zu einem spiritu getrieben; Etliche haben das Salz mit bolo, Etliche mit Ziegelmehl oder gebranntem Alaun vermischet, und also distilliret«. Er lehrte die Salzsäure aus Kochsalz mit Vitriol oder Alaun bereiten, versicherte aber auch, er könne den Salzgeist ohne diese Zusätze machen, ohne daß er indeß sich deutlich über diese neue Methode ausspricht. Sie hat in der Destillation des Salzes mit Vitriolöl bestanden, da die auf diese Art gewonnene rauchende Säure bald nach ihm und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts als Spiritus salis Glauberianus bezeichnet wurde, und namentlich Boerhave (1732) ganz bestimmt von dieser Darstellungsweise sagt: Hoc experimentum utilissimum Glauberianae quoque industriae imprimis debetur unice. — Am stärksten aber erhielt Glauber die Salzsäure, indem er wässeriges Chlorzink mit Sand mischte und stark erhitzte.

Eigenschaften.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Säure hebt Glauber, neben vielen Uebertreibungen *), hervor, daß sie alle Metalle, mit Ausnahme des Silbers, lösen könne (das Gold, wie er später bemerkt, nur verkalkt); daß auch Blei darin unlöslich sei, wußte Boerhave. Auf die Reaction zwischen salzsäure- und silberhaltigen Lösungen machte Boyle aufmerksam.

Benennung.

Die Namen Salzsäure oder Salzgeist übertrugen sich in alle Spra-

*) Das Interesse für eine Substanz, welche er zuerst in größerer Menge bereiten konnte, veranlaßte Glauber zu Behauptungen, die ihrer Uebertreibung wegen hier angeführt werden mögen. »In der Küche ist sein« (des Salzgeistes) »Gebrauch nicht zu verachten, denn viele Speisen damit können zugericht und bereitet werden, viel besser und wohlgeschmackter, als mit Essig und anderen Säurigkeiten. Und dienet insonderheit dieser Spiritus in solchen Ländern, da kein guter Weinessig zu bekommen ist. Auch kann man solchen anstatt eines agrestis oder unzeitigen Traubensaftes gebrauchen, wie auch

Salzsäure. chen; aus der Bezeichnung Meersalzsäure machten die Franzosen zuletzt die acide marin. In der antiphlogistischen Nomenclatur wurde 1787 der Name acide muriatique eingeführt, von dem lateinischen muria, Salz oder Salzlake (nach Plinius eine unreinere Art von Kochsalz, wie sie in Spanien bereitet wurde). Der Ursprung der anderen für die Salzsäure gebräuchlichen Namen wird sich aus der unten folgenden Geschichte der Ansichten über ihre Constitution ergeben.

Salzsaures Gas. Glauber hebt bereits hervor, daß bei der Bereitung der Salzsäure stets Wasser zugegen sein müsse, damit man sie flüssig erhalte; Boyle wußte, daß die Salze, welche diese Säure mit Alkalien bildet, mit starker Schwefelsäure heftig schäumen und rauchen. Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks 1727, daß bei der Erhitzung von Salmiak mit Vitriolöl in seinem (mit Wasser gesperrten) pneumatischen Apparat im Anfang Luft (atmosphärische aus dem Apparat) entwickelt, späterhin aber um so mehr von der im Apparat enthaltenen Luft durch das Wasser verschluckt worden sei. Cavendish erhielt bei seinen Versuchen über Wasserstoff (1766), als er Kupfer in starker Salzsäure unter Anwendung von Hitze lösen wollte, eine Luftart, welche in Berührung mit Wasser sogleich verschwand, die er aber nicht genauer untersuchte. Endlich sammelte das salzsaure Gas zuerst in dem Quecksilberapparat Priestley, und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen Observations on different kinds of air (1772); er nannte es marin acid air.

Königswasser. Aelter als die Kenntniß der Salzsäure ist die der Salpetersalzsäure, deren Geschichte hier eingeschaltet werden mag. Schon Geber lehrt in

an Platz eines Limoniensafts; kostet auch viel weniger, wenn er auf meine Weise durch's offne Feuer getrieben wird, als ein gemeiner Essig- oder Limoniensaft, und verdirbet nicht, gleich als solche ausgepreßte Säfte, sondern hält sich unveränderlich und wird je länger je besser. Mit Zucker vermischt, giebt er eine annehmliche Salze auf alles Gebratene. Man kann auch allerlei Früchte damit einmachen, und viele Jahre darinnen gut bewahren. Wenn man Rosinen oder getrocknete Weintrauben darein legt, so schwellen sie wiederum auf, und werden so groß, als sie vor der Vertrocknung waren (doch muß man ein wenig gemein Wasser beigießen, sonst werden die Trauben zu sauer); sind anmüthig in Krankheiten, den Magen damit zu erfrischen, auch Fleisch und Fischspeisen damit abzustoffen. Insonderheit denen dienstlich, welche gern saure Speise essen, denn alles, so damit zugericht wird, als junge Hühner, Tauben, Kalbfleisch und dergleichen, viel lieblicher schmeckt, als mit Essig gethan.« —— »Durch Hülf des Spiritus Salis kann mit Honig oder Zucker ein guter Getrank gemacht werden, dem Weine nicht ungleich« u.s.w.

seiner Schrift de inventione veritatis die Bereitung der letztern; nachdem er die oben (Seite 225) mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung der Salpetersäure gegeben hat, fährt er hier fort: fit autem aqua dissolutiva multo acutior, si cum ea dissolveris quartam salis ammoniaci, quia solvit solem, sulphur et argentum. Wie Geber zu der letztern falschen Angabe kommt, daß das Silber im Königswasser löslich sei, darüber giebt sein Buch keine Auskunft. Auf dieselbe Weise bereitete Raymund Lull das Königswasser, welches bei ihm aqua salis armoniaci et salis nitri heißt; ebenso Albertus Magnus, bei welchem die Salpetersäure und das Königswasser als aqua prima und aqua secunda unterschieden werden. Odomar, dessen Practica artis in der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben wurde, lehrt darin Königswasser durch Destillation von Vitriol mit Salpeter und Kochsalz bereiten; diese Säure heißt bei ihm aqua calcinationis omnium metallorum. Die Bezeichnung Königswasser findet sich in dem 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus; in dem 4. Buch seines letzten Testaments sagt er z. B.: »Nimm ein gut aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, ein Pfund; verstehe, daß du nehmest ein Pfund gut stark Scheidwasser, und solvirest darin 8 Loth Salmiak, so bekommst du ein stark aquam Regis«. Basilius bereitete auch das Scheidewasser durch Mischung von Salpeter- und Salzsäure; in der eben erwähnten Schrift sagt er: »Du sollst aber wissen, daß der Geist des gemeinen salis eben dasselbige thut, was der Salarmoniac vermag; da dieses Salzgeistes drei Theile genommen werden, und darzu gemischt spiritus salis nitri ein Theil, so hast du ein Wasser, das stärkere Kraft hat, als das gemeldete Salarmoniacwasser«. Glauber bereitete das Königswasser durch Destillation von Salpetersäure mit Kochsalz, oder auch, indem er zu Salzsäure Salpeter setzte. — Dies sind die ersten Angaben über die verschiedenen Methoden, Königswasser darzustellen; der Name selbst wurde gegeben mit Rücksicht darauf, daß diese Säure allein den König der Metalle, das Gold, lösen könne. — Bis zu der Entdeckung des Chlors und zu der Revision der Chemie durch die antiphlogistische Theorie galt das Königswasser als eine in gewisser Hinsicht eigenthümliche Säure, für welche z. B. Bergman eine eigene Verwandtschaftstabelle aufstellte.

Königswasser.

Daß das Königswasser ein eigenthümliches Gas exhalirt, war schon früh beobachtet worden. Van Helmont schon nahm dieses wahr, und

Chlor.

Chlor. sagt in der Abhandlung de flatibus, welche sein Ortus medicinae enthält: Sal armeniacus et aqua chrysulca, quae singula per se distillari possunt et pati calorem, sin jungantur et intepescant, non possunt non, quin statim in gas sylvestre sive incoërcibilem flatum transmutentur. Dieser flatus incoërcibilis enthielt Chlor, welches überhaupt schon von Früheren einigemal wahrgenommen zu sein scheint, ohne daß aber die Versuche darüber fortgesetzt wurden. Man hat die Ansicht ausgesprochen, Glauber habe bereits das Chlor erhalten, weil er in seinen Furnis novis philosophicis (1648) erzählt, bei dem Erhitzen von Chlorzink (aus Salzsäure und Galmei) mit Sand gehe der Salzgeist »als ein lauter Fewer« über, und löse alle Metalle, außer Silber, auf; aber was er hier angiebt, berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß er mit dem Galmei den Braunstein verwechselt und bei jener Operation wirkliches Chlor erhalten habe. Daß indeß bei anderen Processen ihm dieses gelungen sei, wird aus dem wahrscheinlich, was unten bei der Geschichte des chlorsauren Kali's erwähnt werden wird. Boyle versichert in der Abhandlung de infido experimentorum successu, welche seine Tentamina quaedam physiologica (1661) enthalten, man könne die Salzsäure so zubereiten, daß sie für sich das Gold angreife: fateri cogor, compertum mihi tandem e marino sale spiritum sine fraude parari posse, qui crudi auri compagem perrumpat.

Zuerst lenkte Scheele die Aufmerksamkeit der Chemiker dauernd auf das Chlor; er beschrieb es in seiner großen und an Entdeckungen so reichen Abhandlung über den Braunstein (1774). Bei der Digestion desselben mit Salzsäure bemerkte er einen Geruch nach Königswasser; um die Ursache davon aufzufinden, fing er das sich hierbei entwickelnde Gas auf, und prüfte dasselbe durch Reagentien. Er fand, daß dieses Gas, auf dessen gelbe Farbe er aufmerksam machte, die Pflanzenfarben so zerstört, daß sie weder durch Säuren noch durch Alkalien wieder hergestellt werden können; daß Zinnober darin zu Aetzsublimat wird; daß alle Metalle, selbst Gold, davon angegriffen werden, daß Thiere darin ersticken und die Flamme erlischt u. s. w.

Scheele unterschied das neue Gas, aus Gründen, welche weiter unten darzulegen sind, als dephlogistisirte Salzsäure. — Daß dieser Körper als permanentes Gas zu betrachten sei, wurde bestritten, nachdem B. Pelletier 1785 und W. J. G. Karsten zu Halle 1786 wahrgenommen hatten, daß sich bei der Kälte aus ihm gelbe Krystalle absetzen. Bis zum Jahre 1810 hielt man diese Krystalle für festes Chlor; H. Davy zeigte damals, daß sie sich aus

reinem trocknen Chlor nicht bilden, und daß sie Wasser enthalten. Faraday bestimmte 1823 ihre quantitative Zusammensetzung, und untersuchte, durch Davy angeregt, ihre Zersetzung durch die Wärme in verschlossenen Gefäßen, wobei er das Chlor condensirt erhielt.

Chlor.

Die erste Beobachtung, daß ein Körper (Phosphor) sich im Chlorgas, ohne Zutritt der äußern Luft, entzünde, publicirte ein Ungenannter in Crell's Beiträgen zu den chemischen Annalen 1786. Die Feuererscheinung, welche Wismuth, Antimon und andere Metalle und Schwefelmetalle darin zeigen, entdeckte Westrumb 1789; er nannte das Chlor deßhalb zündendes Salzgas.

Anwendung zum Bleichen.

Die bleichende Eigenschaft des Chlors, welche Scheele entdeckt hatte, benutzte zuerst Berthollet für die technische Anwendung. Bei seinen Untersuchungen über jenen Körper (1785) versuchte er, mit ihm im Großen zu bleichen; er wandte im Anfang Chlorwasser zu diesem Zweck an, später, 1789, leitete man zu Javelles, wo eine der ersten Bleichereien dieser Art ausgeführt wurde, Chlor in Potaschenlauge, um die Bleichflüssigkeit darzustellen. Durch Watt, welcher gerade in Paris anwesend war, als Berthollet die ersten Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt, und hier zuerst durch Macgregor in Glasgow im Großen angewandt. In England wandte man bald statt der Potaschenlösung Erden an, um das Chlor absorbiren zu lassen; C. Tennant zu Darnley bei Glasgow erhielt im Januar 1798 ein Patent für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde zur Darstellung von Bleichflüssigkeit.

Chlormetalle.

Ehe wir die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Salzsäure und des Chlors betrachten, mögen noch einige Angaben über die Chlormetalle hier Platz finden. Die erste Verbindung des Chlors mit einem schweren Metall (wenn wir von der Bildung des Chlorsilbers in dem Theil II., Seite 39, erwähnten Cämentationsproceß der Alten und ähnlichen mehr zufälligen Bildungsweisen absehen), war die mit Quecksilber durch Geber; er stellte den Sublimat dar durch Erhitzen des Metalls mit Kochsalz und Vitriol. Ebenso bereitete Basilius Valentinus denselben; das Chlorantimon stellte er zuerst dar durch Destillation von Spießglanz mit Salz und Thon, oder mit Salzsäure (daß diese die Metalle überhaupt flüchtig macht, wußte er) oder mit Quecksilbersublimat. Die Einwirkung dieses Sublimats auf Zinn untersuchte später Libavius, und entdeckte das Zinnchlorid; seine Einwirkung

Chlormetalle. auf Kupfer Boyle, welcher so das Kupferchlorür erhielt. Nach der ältesten Methode, durch Destillation eines Metalls oder einer passenden Verbindung von ihm mit Vitriol und Salz, stellte Glauber das Chlorarsenik und Chlorzink dar. Durch Präcipitation aus Lösungen wurde das Chlorsilber schon im Anfange des 17. Jahrhunderts durch Croll, das Chlorblei durch Glauber dargestellt.

So wurden die älteren Methoden zur Bereitung der Chlormetalle in die Chemie eingeführt. Diese Verbindungen erhielten je nach ihrer Consistenz verschiedene Namen; schon im 17. Jahrhundert wurden die festeren als Hornmetalle, die weicheren als Metallbutter oder Metallöle unterschieden. — Ueber ihre Bestandtheile herrschten im 16. und 17. Jahrhundert sehr irrige Ansichten; zwar hatte schon Basilius Valentinus über die des Quecksilbersublimats ausgesagt: »Der ☿ führet die quintam essentiam spiritus salis in der Sublimation mit auf«, aber später nahm man an, die vermittelst Sublimat bereiteten Chlormetalle enthalten Quecksilber als wesentlichen Bestandtheil, was Glauber, zunächst an dem Chlorantimon, widerlegte. Von da an galten die Chlormetalle als Verbindungen von Salzsäure mit Metallen, später als Verbindungen derselben mit Metalloxyden; diese Ansichten über die Metallsalze wurden schon oben bei der Geschichte der letzteren, S. 77 ff., ausführlicher besprochen. Eine neue Wendung nahm die Discussion über ihre Constitution bei den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit über das Verhältniß der Salzsäure zum Chlor, über die Natur der Chlorverbindungen überhaupt angestellt wurden. Die Entwicklung der theoretischen Ansichten über diese Verbindungen ist jetzt zu betrachten.

Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen.

Aeltere Ansichten über die Salzsäure.

Ueber die Salzsäure entwickelte zuerst Becher derartige Ansichten; er glaubte, ihre Eigenschaft, die Metalle flüchtig zu machen, u. a., lasse sich nur durch die Annahme erklären, daß in ihr das eine seiner hypothetischen Elemente, die Mercurialerde, enthalten sei. Stahl erkannte dies nicht an, ohne jedoch zu richtigeren Begriffen zu kommen; von seiner Annahme einer Primitivsäure ausgehend (vergl. Seite 15), hielt er die Salzsäure für eine Vitriolsäure, welche durch gewisse, nicht näher bestimmte, Beimischungen verlarvt sei, und versicherte sogar, daß er die Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure unter einander umwandeln könne. So behauptete auch später noch Pott (1739), die Salzsäure könne durch Verbindung mit Eisen in Salpetersäure übergeführt werden, was Demachy widerlegte. Die Salzsäure

wurde demnach von den letzten Phlogistikern, bis zu 1774, als eine eigenthümliche, unzerlegbare Säure betrachtet.

Scheele's Ansichten über Chlor und Salzsäure.

In dem letztern Jahre publicirte Scheele seine Untersuchung des Braunsteins und die Entdeckung des Chlors, dessen Verhältniß zu der Salzsäure er in folgender Weise bestimmte. Er wußte, daß der Braunstein, damit er Salze bilden könne, eine Veränderung in dem Sinne erleidet, wie die Metallkalke, wenn sie in den regulinischen Zustand übergehen; diese Veränderung bezeichnete er in der Sprache der ältern Theorie als Phlogistisirung. Der Braunstein phlogistisirt sich zum Beispiel bei der Erhitzung mit Vitriolöl; Phlogiston tritt ihm hier aus der Hitze zu (welche nach Scheele aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen sollte, vgl. S. 201 f.), und der Sauerstoff der Hitze wird dabei frei. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein erleidet dieser dieselbe Veränderung; das Phlogiston, welches ihm hier zutritt, kann nur aus aus der Salzsäure kommen, und diese, wenn sie ihr Phlogiston an den Braunstein abgegeben hat, erscheint als Chlor. Scheele glaubte so den Beweis geführt zu haben, daß die Salzsäure Phlogiston enthalte, und das Chlor benannte er als dephlogistisirte Salzsäure.

Lavoisier's Ansichten über die Salzsäure.

Bald nach dieser Zeit suchte Lavoisier nachzuweisen, daß alle Säuren Sauerstoff enthalten. Für die Salzsäure konnte er den Beweis nicht direct führen, allein der Analogie nach behauptete er, die Salzsäure bestehe aus Sauerstoff und einem unbekannten Körper, welchen er radical muriatique oder base muriatique nannte.

Berthollet's Ansicht über das Chlor.

Diese Ansicht wurde angenommen, und das Verhältniß des Chlors zur Salzsäure durch Berthollet 1785 und 1786 genauer festgestellt. Ermittelt war jetzt, daß der Braunstein Sauerstoff abgiebt, um in den Zustand überzugehen, in welchem er in Salzen enthalten ist. Berthollet fand zudem, daß Chlorwasser dem Lichte ausgesetzt Sauerstoffgas entwickelt, und daß Salzsäure dabei zurückbleibt; er zog hieraus den Schluß, das Chlor werde durch das Sonnenlicht in seine Bestandtheile, Sauerstoff und Salzsäure, zerlegt, und diese Bestandtheile seien nur durch eine sehr schwache Affinität zusammengehalten; das Chlor sei acide muriatique oxigéné, oxydirte Salzsäure, welche Benennung Kirwan zu oxymuriatic acid abkürzte.

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

Hierbei blieb immer noch unentschieden, welcher Art das Radical der Salzsäure sei, und in dieser Beziehung wurden mancherlei Ansichten ausgesprochen. So behauptete Girtanner 1795, es bestehe aus Wasserstoff und Sauerstoff (welche Ansicht noch einmal 1805 durch den Italiener Pacchiani

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

vorgebracht wurde), der Franzose Curaudau 1798, es möge Kohlenstoff darin enthalten sein; sein Landsmann Armet wollte 1795 aus dem Rückstande einer calcinirten Mischung von Kochsalz, Steinkohlen und Kalk viel Zinkvitriol erhalten haben, und suchte zu beweisen, der Zink sei die Basis der Salzsäure; ein Engländer Lambe behauptete 1797, Salzsäure bilde sich durch die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltigen Wassers auf Eisen, was Woodhouse bestätigte. Selbst Berthollet glaubte, das Radical der Salzsäure sei zusammengesetzt, und schloß 1800 (verleitet dadurch, daß er die Salzsäure, welche bei dem rohen Salpeter sich findet, für neu erzeugt hielt, und daß man durch den weißen Niederschlag, den geglühter Salpeter mit Silberlösung giebt, gleichfalls eine Bildung von Salzsäure für angezeigt hielt), die Bestandtheile jenes Radicals seien die des Wassers und der Salpetersäure. Alle diese Ansichten erhielten indeß nur kurze Beachtung, das Radical der Salzsäure blieb unbekannt; angenommen wurde stets, das Chlor enthalte mehr Sauerstoff als die Salzsäure, und in der deutschen Nomenclatur wurde deßhalb am Ende des vorigen Jahrhunderts das erstere als wahre Salzsäure von der letztern als der salzigen Säure unterschieden.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor.

Vergeblich schienen auch die Versuche zu sein, welche W. Henry in Manchester 1800 anstellte, um das trockne salzsaure Gas mittelst Elektricität zu zerlegen. Fortgesetzt durchschlagende elektrische Funken machten aus dem Gase stets eine gewisse Menge Wasserstoff frei, während das absperrende Quecksilber angegriffen wurde; Henry glaubte, das Letztere beruhe auf einer Oxydation, und er schloß, selbst in dem sorgfältigst getrockneten salzsauren Gas sei immer noch etwas Wasser chemisch gebunden enthalten.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Es blieb jetzt unentschieden, ob das möglichst getrocknete salzsaure Gas eine wasserfreie Säure oder das Hydrat einer solchen sei; dafür, daß es Wasser enthalte, erklärte sich indeß auch Berthollet 1806. Diesen vermeintlichen Wassergehalt untersuchten Gay-Lussac und Thénard genauer, bei Gelegenheit, daß sie aus mehreren bisher noch unzersetzten Säuren mittelst der Alkalimetalle die Radicale darzustellen versuchten. In ihrer Abhandlung über die Flußsäure (im Anfange des Jahres 1809) sprachen sie sich dafür aus, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte; sie wollten die Menge desselben ermitteln, indem sie salzsaures Gas mit Bleioxyd verbanden, und das zum Vorschein kommende, ihrer Meinung nach aus jenem Gase ausgetriebene, Wasser bestimmten. Sie fanden, daß der Sauerstoffgehalt des in einer bestimmten Menge salzsauren Gases enthaltenen

Wassers sich hiernach gerade hinlänglich groß herausstellt, um so viel Metall zu Oxyd zu machen, als nöthig ist, um die in jener Menge salzsauren Gases enthaltene wasserfreie Säure zu neutralisiren.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche ermittelten sie bald den vermeintlichen Wassergehalt des salzsauren Gases noch in anderer Weise, durch Bestimmung, wieviel Wasserstoff durch die Einwirkung von Metallen (von welchen man glaubte, daß sie das in dem Gase enthaltene Wasser zersetzen) entwickelt wird. Sie bestimmten ihn auch noch aus der Erfahrung, daß sich ein bestimmtes Volum Chlorgas mit einem gleichen Volum Wasserstoff zu Salzsäure vereinigt, ohne daß sich dabei Wasser absetzt (bei diesen Versuchen entdeckten sie, daß sich Chlor und Wasserstoff im Sonnenlichte unter Detonation zu salzsaurem Gase vereinigen). Die Ansicht, welche sie hiernach über das salzsaure Gas und das Chlor aufstellten, war folgende: die Salzsäure kann nicht in wasserfreiem Zustande bestehen, sondern nur als Hydrat, und dieses ist das salzsaure Gas; das Chlor (welches sie auch noch als oxydirte Salzsäure bezeichneten) ist eine Verbindung von Sauerstoff mit hypothetischer wasserfreier Salzsäure; in dem Chlor ist mit dieser Salzsäure so viel Sauerstoff vereinigt, als in dem Wasser enthalten ist, durch dessen Zutritt die hypothetisch trockne Salzsäure zu salzsaurem Gase wird. Es geht also das salzsaure Gas in Chlor über, indem es seinen Wasserstoff verliert, und Chlor wird durch Verbindung mit Wasserstoff, indem ein Theil seines Sauerstoffs dadurch zu Wasser wird, zu salzsaurem Gase oder Salzsäurehydrat.

Gay-Lussac und Thénard bemühten sich aber vergebens, in dem Chlor den Sauerstoffgehalt direct nachzuweisen; kein Reductionsmittel zersetzte es, wenn es nicht Wasserstoff enthielt; über glühende Kohlen leiteten sie es, ohne Zersetzung zu erhalten, sobald nur jene frei von Wasserstoff waren. Während Berthollet das Chlor für Salzsäure angesehen hatte, mit welcher Sauerstoff nur lose vereinigt sei, hielt man jetzt das Chlor für eine der innigsten, durch die stärkste Affinität zusammengehaltenen, Verbindungen von hypothetisch trockner Salzsäure und Sauerstoff. Nur indirect war für das Chlor ein Sauerstoffgehalt angezeigt, insofern es mit den Metallen sogenannte salzsaure Salze bildet, in welchen man Oxyde mit Gewißheit voraussetzte. Aber diese Salze selbst konnten sie nicht zersetzen, keinen Körper aus ihnen darstellen, der nachweisbar Sauerstoff enthält, wenn sie nicht bei dem Versuche zur Zersetzung Wasser hinzutreten ließen; Kochsalz (welches

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

als salzsaures Natron betrachtet wurde) zersetzte sich nicht bei dem Glühen mit Kieselerde, wenn keine Feuchtigkeit zugegen war.

Gay-Lussac und Thénard sprachen damals zuerst aus, daß sich alle diese Erscheinungen auch erklären lassen, wenn man das Chlor für einen chemisch einfachen Körper halte, allein die Hypothese, es sei oxydirte wasserfreie Salzsäure, gebe eine noch bessere Erklärung ab. Diese letztere Annahme ließ in der That der Lehre von den Säuren und Salzen die ganze Einfachheit, mit welcher Lavoisier diesen Gegenstand behandelt hatte; alle Salze blieben nach ihr Verbindungen von Säuren und Oxyden; die einzige Abänderung, welche die ältere Lehre durch die neuen Untersuchungen erhielt, war die, daß jetzt das salzsaure Gas als ein Säurehydrat, dem Schwefelsäure- oder Salpetersäurehydrat vergleichbar, anzusehen war.

Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy.

Schon zu Ende des Jahres 1808 hatte H. Davy der Royal society zu London ähnliche Untersuchungen über das salzsaure Gas vorgelegt. Er hatte bei der Einwirkung des Kaliums auf dieses Gas Wasserstoff erhalten, er hatte sich vergeblich bemüht, sogenannte trockne salzsaure Salze zu zerlegen, ohne daß Wasser mit zugegen war; auch er schloß damals, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, ohne aber die Menge desselben so genau zu bestimmen, als es die französischen Chemiker gethan hatten.

Andere Ansichten entwickelte Davy in einer im Juli 1810 vor der Royal society gehaltenen Vorlesung. Er berichtete hier zuerst über die Versuche, Sauerstoff in dem Chlor direct nachzuweisen, welche alle ein negatives Resultat ergeben hatten; er hielt es somit für wahrscheinlicher, anzunehmen, das Chlor sei ein dem Sauerstoff ähnlicher Körper, welcher durch seine Verbindung mit Wasserstoff zu Salzsäure werde, und in dem salzsauren Gase sei kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Davy nannte die letztere Hypothese, welcher er den Vorzug gab, die Scheele'sche, und in der That stimmt sie mit Scheele's Ansicht (daß das Chlor dephlogistisirte Salzsäure sei) überein, wenn man Phlogiston durch Wasserstoff übersetzt. Daß Scheele beide Begriffe nicht für identisch hielt, wohl aber glaubte, in dem Wasserstoff sei viel Phlogiston enthalten, haben wir oben (Seite 264 und 275) gesehen. — In einer Vorlesung im November 1810 führte Davy seine Ideen noch weiter aus; er zeigte, daß die bisherige Hypothese über das Chlor und die Salzsäure die Existenz vieler Körper voraussetzt, welche nicht dargestellt sind, daß nach ihr viele Substanzen Bestandtheile enthalten, welche sich nicht nachweisen lassen, während die Ansicht, das Chlor sei ein einfacher

Körper, nur der Ausdruck der Thatsachen sei. Er betrachtete also von jetzt an die Salzsäure als eine wasserfreie Verbindung von Wasserstoff und Chlor, die sogenannten salzsauren Salze als Verbindungen von Chlor mit Metallen *). — Statt des bisherigen Namens: oxydirte Salzsäure, schlug er die Bezeichnung Chlorine oder chloric Gas (von χλωρός, grüngelb) vor, welche Gay-Lussac 1813 zu Chlore abkürzte.

Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

Diese Betrachtungsweise (welche man später als die chloristische von der ältern als der antichloristischen unterschied) wurde von vielen Chemikern ohne Discussion oder doch nach sehr kurzem Widerstande angenommen, von anderen mit Ausdauer bekämpft. — Berthollet 1811 und ebenso Gay-Lussac und Thénard (zu derselben Zeit, in ihren Recherches physico-chimiques) erklärten sich noch für die ältere Hypothese, daß in den sogenannten salzsauren Salzen das Metall im oxydirten Zustande vorhanden sei, daß das salzsaure Gas Wasser enthalte und die hypothetisch wasserfreie Salzsäure und das Chlor Sauerstoff; aber schon in dem folgenden Jahre (nach der Entdeckung des Jods) schlossen sich die letzteren Chemiker Davy's Betrachtungsweise an. Die eifrigsten Opponenten gegen diese waren Dr. John Murray zu Edinburg (starb 1820) und Berzelius. Ersterer stützte sich auf irrige Versuche, um die Unrichtigkeit der Davy'schen Ansicht darzuthun; Letzterer bemühte sich zu zeigen, daß sie, obschon durch Experimente nicht widerlegbar, theoretisch unzulässig sei, insofern sie Verwirrung in die Chemie bringe.

Murray's Versuche, mit welchen er 1811 die neue Theorie bekämpfte, waren darauf gerichtet, in dem Chlor einen Gehalt an Sauerstoff und in dem salzsauren Gas einen Gehalt an Wasser direct nachzuweisen. Daraus, daß Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte ein Gas geben, welches sich mit Ammoniak zu einem Körper vereinigt, der mit Salpetersäure Kohlensäure entwickelt, schloß er, das Kohlenoxyd habe sich hier auf Kosten des Sauerstoffs des Chlors in Kohlensäure verwandelt. Daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, suchte er so zu beweisen, daß er dieses Wasser durch eine Basis abschied; er wählte dazu eine sauerstofffreie Basis, um dem Einwurfe zu entgehen, der Sauerstoff des angewandten Körpers bilde erst das Wasser mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases. Murray versicherte, trocknes Ammoniakgas entbinde aus dem getrockneten

*) Wegen dieser Eigenschaft des Chlors, durch Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze zu bilden, schlug Schweigger 1811 für dasselbe die Bezeichnung Halogen (ἅλς, Salz, γεννάω, hervorbringen) vor.

Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

salzsauren Gase stets Wasser; der entstehende Salmiak gebe bei der Sublimation stets Feuchtigkeit aus. — Diese Behauptungen bestritt John Davy, ein Bruder Humphry Davy's, und die Discussion zwischen ihm und Murray dauerte 1811 und 1812 fort. In dem letztern Jahre stellte H. Davy selbst den Versuch über die angebliche Wasserbildung bei der Vereinigung des salzsauren und des Ammoniakgases zu Edinburg an, und bewies überzeugend, daß das von Murray behauptete Resultat irrig sei und daß eine sauerstofffreie Basis aus dem salzsauren Gase kein Wasser abscheide. Dieser Versuch hauptsächlich ließ alle englischen Chemiker H. Davy's Theorie zutreten, und brachte sie davon ab, das salzsaure Gas als ein Säurehydrat zu betrachten.

Anders, als Murray, bestritt (zuerst 1812) Berzelius die Davy'sche Ansicht. Er gestand zu, daß sie Wahrscheinlichkeit für sich habe, wenn man die salzsauren Verbindungen ausschließlich betrachte; allein ihre Unrichtigkeit zeige sich daran, daß sie für ganz analoge Verbindungen verschiedenartige Constitutionen ergebe, daß nach ihr die salzsauren Salze ganz anders zusammengesetzt seien, als die so ähnlichen schwefelsauren und salpetersauren, und daß hauptsächlich für die basisch salzsauren Salze (Verbindungen der Chlormetalle mit Oxyden) nach ihr eine ganz abnorme Constitution angenommen werden müsse. 1815 verglich Berzelius abermals die beiden sich entgegengesetzten Theorien; er zeigte, daß für die Davy'sche kein Factum sich als Beweis aufstellen lasse, das nicht auch nach der ältern Theorie erklärt werden könnte, welche zudem in Uebereinstimmung mit allen anderen Ansichten in der Chemie stehe, und seiner Meinung nach besser ausdrücke, daß sich die Elemente nach einfachen Multiplen ihrer Atomgewichte vereinigen; er zeigte, daß die Verbindungen des Jods, welche kurz vorher entdeckt worden waren, und deren Constitution nur nach der neuen Theorie dargestellt worden war, auch nach einer der ältern Ansicht über die salzsauren Verbindungen ganz entsprechenden betrachtet werden können. Berzelius schloß seine Darlegung: »Ich werde mich sogleich von der Unrichtigkeit der ältern Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine Erscheinung, die Salzsäure, Flußsäure oder Jodsäure« (d. i. Jodwasserstoff) »betreffend, entdecken sollte, welche von dieser Lehre nicht übereinstimmend mit der übrigen chemischen Theorie erklärt werden kann; ich werde mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr nieder-

gerissenenen chemischen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachlässig von einem jeden chemischen Satze, daß er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muß ich ihn verwerfen, es sei denn, daß die unumstößliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.«

Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

Die Ansicht des letzten Vertheidigers der antichloristischen Theorie war also damals offenbar, daß der Sieg der Davy'schen Ansicht mehr in sich schließe, als viele Anhänger derselben glaubten. Während diese nur behaupteten, die Constitution der Chlor-, Jod- und Fluorverbindungen müsse anders aufgefaßt werden, als nach der ältern Ansicht, die der schwefelsauren, salpetersauren u. a. Salze sei aber unverändert wie früher zu betrachten: war Berzelius 1815 überzeugt, mit dem Aufgeben der ältern Betrachtungsweise über die ersteren Verbindungen müsse eine Revolution der Ansichten über die Salze überhaupt nothwendig zusammenhängen. — Später änderte sich freilich diese seine Meinung, und der Ansicht Derjenigen zutretend, welche nur eine theilweise Reform der Theorien über die Salze für unabweisbar hielten, sprach er sich gegen Diejenigen aus, welche dieser Reform die Betrachtung aller Salze unterwerfen wollten, gegen Diejenigen, welche mit seiner frühern Ansicht insofern übereinstimmten, als sie gleichfalls einsahen, wie nöthig es für die Theorie der Chemie ist, daß für Verbindungen, welche unzweifelhaft analoge sind, auch analoge Constitution angenommen werde.

Ehe ich die Umstände bespreche, durch deren Einfluß Davy's Theorie auch von den letzten Anhängern der ältern Ansicht anerkannt wurde, mögen die Grundzüge von dieser hier noch einmal angegeben werden, wie sie Berzelius in seiner Schrift über die chemischen Proportionen (1819) aufstellte. Ein hypothetisches Element, das Muriaticum, bildet nach ihm durch Vereinigung mit Sauerstoff (1 Atom des erstern auf 2 Atome des letztern) die hypothetisch trockne Salzsäure; das salzsaure Gas wurde als eine Verbindung aus gleichen Atomen hypothetisch trockner Salzsäure und Wasser betrachtet und als Murias hydricus, Salzsäurehydrat, bezeichnet, ebenso wie das Salpetersäurehydrat als Nitras hydricus und das Schwefelsäurehydrat als Sulphas hydricus; das Chlor wurde als Superoxidum muriatosum, eine Verbindung von 1 At. Muriaticum mit 3 At. Sauerstoff, angesehen. Wasserfreie salzsaure Salze (Chlormetalle) können hiernach entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Metalle, wobei ersteres in Salzsäure und in Sauerstoff zerfällt, welcher das Metall oxydirt, oder durch Einwirkung von

Salzsäurehydrat (salzsaurem Gase) auf Metalloxyde, wobei die letzteren den Wassergehalt des erstern ausscheiden.

Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Diese Ansicht, in den Chlormetallen eine sauerstoffhaltige Säure und ein Metalloxyd anzunehmen, wurde indeß von immer wenigeren Chemikern getheilt. Schon die Entdeckung des Jods (1812), in welchem man sogleich einen dem Chlor analogen Stoff erkannte, gab der entgegengesetzten Lehre insofern eine größere Verbreitung, als die Chemiker, welche die Verbindungen des neuen Körpers zuerst bearbeiteten, die Constitution derselben nur von dem Gesichtspunkte der Davy'schen Theorie aus festzustellen suchten. Eine der Hauptstützen der antichloristischen Betrachtungsweise — die Analogie zwischen den s. g. salzsauren Salzen oder Chlormetallen und den nachweisbar sauerstoffhaltigen Salzen mache es nothwendig, auch in den ersteren einen Sauerstoffgehalt anzunehmen — fiel weg, nachdem Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, daß die Verbindungen (die Cyanmetalle), die man bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachtet hatte, und für welche eine gewisse Analogie mit den s. g. salzsauren Salzen nicht zu bestreiten war, sauerstofffrei sind, und nur aus Metall, Kohle und Stickstoff bestehen. Ein anderer Einwurf gegen Davy's Lehre wurde bald nachher noch hinweggeräumt; daß das Chlor keinen Sauerstoff enthalte, hatte dieser Chemiker hauptsächlich daraus geschlossen, daß es durch noch so stark glühende Kohle nicht zerlegt wird. Die Anhänger der ältern Theorie behaupteten, dieses Experiment sei nicht beweisend; finde Zersetzung des Chlors (der oxydirten Salzsäure) Statt, so müsse eine Verbindung von hypothetisch trockner Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure entstehen; existire aber keine solche Verbindung (kein Chlorkohlenstoff nach der neuern Ansicht), so könne auch keine Einwirkung der Kohle auf das Chlor, keine Zerlegung des letztern erwartet werden. Aber Faraday entdeckte 1821 mehrere Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff. Jetzt war die ältere Lehre von den salzsauren Verbindungen nicht mehr zu halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu der chloristischen Theorie. Einen Beweis, daß die letztere die richtige sei, glaubte er jetzt auch in L. Gmelin's Entdeckung (1822) des Ferridcyankaliums (rothen Cyaneisenkaliums) zu sehen; da das Eisenoxyd seinen Salzen eine rothe Farbe mittheilt, so hatte er umgekehrt die Farbe des Eisenchlorids als einen Beweis angesehen, auch in ihm sei Eisenoxyd (mit hypothetisch wasserfreier Salzsäure) enthalten; jetzt war aber ein rothes Salz dargestellt, welches zwar im Wasser aufgelöst als blausaures Eisenoxydkali betrachtet

werden konnte, aber auch im trocknen Zustande, und bei nachweisbarer Abwesenheit alles Sauerstoffs aus seiner Mischung, seine rothe Farbe noch beibehielt.

Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Den Einfluß hervorzuheben, welchen die Annahme der chloristischen Lehre auf den theoretischen Theil der Chemie ausgeübt hat, bot sich mehrmals bereits in dem Vorhergehenden, namentlich S. 19 ff. und 81 ff. dieses Theils, Anlaß. Doch ging dieser Einfluß nicht unmittelbar so weit, als man nach den Erklärungen der beharrlichsten Anhänger der antichloristischen Lehre erwarten sollte, welche überzeugt gewesen waren, die Reform der Ansicht über die Constitution einiger Salze müsse sich über alle Salze, als unbedingt analoge Substanzen, erstrecken (vgl. Berzelius' Ansicht von 1815, oben Seite 359). Man ließ die neue Theorie gelten für die Chlor-, Jod-, Fluor-, Brom- und Cyansalze, und nahm in ihnen als nähere Bestandtheile einen salzbildenden Körper und ein Metall an; man behielt die ältere Theorie für die, den vorhergehenden so ganz analogen, salpetersauren, schwefelsauren u. a. Salze bei, und betrachtete als ihre Bestandtheile eine Sauerstoffsäure und ein Oxyd. Man nahm eine Reform in der Theorie der Salze nur in Bezug auf diejenigen vor, wo es unabweisbare Thatsachen erheischten, während früher die Ansicht ausgesprochen worden war, diese Reform, werde sie als nothwendig für einige Salze anerkannt, müsse sich dann auf alle erstrecken. Es wurde schon oben angegeben (vgl. Seite 19 ff. und 81 ff. dieses Theils), wie man später diese reformirende Ansicht auch auf andere Salze auszudehnen versuchte. — Es ist hier der Ort, noch darauf aufmerksam zu machen, wie bei entgegengesetzten Ansichten oft sich eine Vermittlung darbietet in der consequenten weitern Entwicklung der einen Ansicht, ohne daß jedoch einer solchen Vermittlung Anerkennung zu Theil wird. Die letzten Anhänger der ältern Theorie über die salzsauren Verbindungen vertheidigten die Ansicht, das salzsaure Gas sei dem Salpetersäure- oder Schwefelsäurehydrat vollkommen analog constituirt; Davy selbst gab Anlaß zu einer Ausbildung seiner Theorie der Chlorsalze und analoger Körper, welche nachher durch Dulong ausgeführt, durch Liebig in neuerer Zeit vertheidigt wurde, zu der Ansicht, nur das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat seien eigentlich Säuren, nicht die wasserfreie Schwefelsäure oder die hypothetische trockne Salpetersäure (vgl. oben, S. 19 ff.); diese Ansicht, die Theorie der Wasserstoffsäuren, ist nichts Anderes als die Behauptung, das Salpetersäure- oder Schwefelsäurehydrat habe eine ganz analoge Constitution, wie das salzsaure Gas. Die chloristische Theorie ist also in ihrer Ausbildung — in derjenigen Ausdeh-

nung auf alle Salze, wie sie früher als nothwendig bevorstehend anerkannt worden war — zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Behauptungen der letzten Vertreter der antichloristischen Theorie gekommen; aber sonderbarer Weise erkannten gerade Die nicht an, das Salpetersäurehydrat sei analog constituirt wie das salzsaure Gas, welche lange behauptet hatten, das salzsaure Gas sei analog constituirt wie das Salpetersäurehydrat.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Betrachten wir jetzt die Entdeckung der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure scheint in der Verbindung mit Kali schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein. Glauber versichert in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1656 — 1661), ihm seien die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln, und in seiner Continuatio miraculi mundi (1657) spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter. Wahrscheinlich war dies chlorsaures Kali, wie ja auch noch Winterl 1789 Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben glaubte, als er salzsauren Kalk mit Braunstein in einer Retorte stark erhitzte, und in der etwas Kali enthaltenden Vorlage wahren Salpeter zu erhalten vermeinte.

Bei der Entdeckung des Chlors, 1774, untersuchte Scheele auch seine Einwirkung auf Alkali; leider aber wandte er zu geringe Quantitäten an (er tauchte eine Glasröhre mit einem Tropfen Alkali in ein mit Chlor gefülltes Gefäß), als daß er ein richtiges Resultat hätte finden können. Fixes Laugensalz, sagt er, wird in diesem Gase zu Kochsalz, welches auf Kohlen abknistert, aber nicht verpufft. Bestimmter, aber ebenso irrig, sprach sich Bergman 1778 dahin aus, daß die dephlogistisirte Salzsäure mit den Alkalien und Erden dieselben Salze bilde, wie die gemeine Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in den Basen Phlogiston vorfinde, durch dessen Aufnahme sie zu der letztern Säure werde. Richtiger äußerte Higgins in seinen Experiments and observations relating to acetous acid etc. (1786), bei der Einwirkung des Chlors auf Alkali bilde sich eine Art Salpeter, aber zu dieser Zeit hatten bereits Berthollet's genauere und umfassendere Untersuchungen über diesen Gegenstand begonnen.

Berthollet untersuchte bereits 1785 die Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen; 1786 entdeckte er das chlorsaure Kali und untersuchte es dann bis 1788. Er erkannte es als eine Verbindung einer Säure, welche mehr Sauerstoff enthält, als das Chlor; er unterschied diese Säure

als acide muriatique suroxigéné von dem Chlor als acide muriatique oxigéné. Doch herrschte in der ersten Zeit nach der Entdeckung der chlorsauren Salze viel Unsicherheit in ihrer Benennung; einige Chemiker hielten sie für direct aus dem Alkali mit dem Chlor gebildet, und nannten sie oxydirt salzsaure Salze, muriates oxigénés, andere bezeichneten sie richtiger als überoxydirt oder hyperoxygenirt salzsaure Salze, muriates suroxigénés, so daß diese beiden Benennungen um 1790 oft dasselbe bedeuten. Noch gegen 1800 hießen in Deutschland die chlorsauren Salze oft oxydirt salzsaure, indem man damals unter Salzsäure oft das Chlor verstand, und die eigentliche Salzsäure als salzige Säure unterschied (vgl. Seite 354).

Chlorsäure.

Berthollet erkannte, daß sich bei der Bildung eines chlorsauren Salzes durch Einwirkung von Chlor auf Alkali auch salzsaures Salz bildet; nach seiner Meinung wirft sich hierbei der Sauerstoff von einem Theile oxydirter Salzsäure (Chlor) auf den andern, so daß überoxydirte Salzsäure und gewöhnliche Salzsäure entstehen. Er erhielt die Säure nicht im isolirten Zustande, ebenso wenig Chenevix, welcher die chlorsauren Salze 1802 untersuchte; in Verbindung mit Wasser stellte die Chlorsäure zuerst Gay-Lussac 1814 dar.

Berthollet hatte bereits wahrgenommen, daß das chlorsaure Kali durch Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff zu salzsaurem Kali (Chlorkalium) wird. Die Explosion und Lichtentwicklung, welche dieses Salz mit Vitriolöl zeigt, entdeckte B. Pelletier 1789. Berthollet wollte es statt des Salpeters zur Schießpulverbereitung anwenden, welchen Versuch er aber nach dem Auffliegen der Pulvermühle zu Essonne, wo solches Pulver im Großen verfertigt werden sollte, aufgab. — Das chlorsaure Ammoniak stellte zuerst van Mons dar (1796), und beobachtete, daß es sich leicht mit Detonation zersetzt.

Chenevix bemerkte zuerst (1802), daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali sich ein Gas von lebhafterer gelber Farbe, als die des Chlors ist, entwickelt. Er hielt dieses Gas für die Chlorsäure selbst, welche indeß bei ihrer Ausscheidung jedesmal zum Theil zersetzt werde, und deßhalb mit Chlor vermischt sei. Graf Friedrich von Stadion in Wien und H. Davy entdeckten 1815, unabhängig von einander, daß das sich hier bildende Gas eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Chlors sei; nach dem Erstern sollte sich ihr Sauerstoffgehalt zu dem der Chlorsäure verhalten wie 3 zu 5, nach H. Davy wie 4 zu 5; die letztere Bestimmung wurde später als die richtige erkannt. Stadion hatte dies

Unterchlorsäure.

neue Gas als dreifach oxygenirte Chlorine bezeichnet; Davy gab ihm bei seiner ersten Beschreibung desselben keinen besondern Namen; es wurde nachher als Chloroxyd, chlorige Säure oder Unterchlorsäure unterschieden.

Ueberchlorsäure.

Daß bei der Entwicklung dieses Gases aus chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure in dem Rückstande das Kalisalz einer besonderen Säure des Chlors bleibt, entdeckte Stadion 1815; er ermittelte richtig, daß der Sauerstoffgehalt in ihr zu dem der Chlorsäure, auf dieselbe Menge Chlor bezogen, sich verhält wie 7 zu 5. — Die Bildung des überchlorsauren Kali's bei dem Erhitzen des chlorsauren entdeckte Serullas 1831.

Euchlorine.

Als die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors betrachtete man während einiger Zeit das intensiv gelbe Gas, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali entsteht. Dieses Gas war schon von Cruikshank und von Chenevix 1802 wahrgenommen, von dem Erstern aber für Chlor, von dem Letztern für eine Mischung von Chlor und Chlorsäure gehalten worden. Als eine eigenthümliche Verbindung des Chlors mit Sauerstoff betrachtete es zuerst H. Davy, welcher es 1811 untersuchte, als seine Zusammensetzung 2 Volume Chlor auf 1 Volum Sauerstoff fand und ihm den Namen Euchlorine (von εὖ und χλωρός, sehr gelb) gab. Später wurde es auch als Chloroxydul oder erstes Oxyd des Chlors bezeichnet. Nach der Entdeckung der Unterchlorsäure sprach H. Davy 1815 die Ansicht aus, daß die Euchlorine ein Gemenge von jenem Gas mit Chlor sein könne. Ihrer constanten Zusammensetzung wegen hielt sie Gay-Lussac jedoch 1818 für eine wirkliche Verbindung, aber Soubeiran zeigte 1831, daß sie nur ein Gemenge sei, und J. Davy sprach sich 1834 gleichfalls für diese Ansicht aus. Daß sie die richtige sei, wurde noch dadurch bestätigt, daß man das eigentliche Chloroxydul oder die unterchlorige Säure genauer kennen lernte.

Unterchlorige Säure. (Chloralkalien.)

Berthollet hatte bereits bemerkt (1788), daß das Chlor sich mit wässerigen Alkalien zu Verbindungen vereinigen kann, in welchen die Eigenschaften des Chlors, namentlich seine bleichende Kraft, unverändert sind, und daß solche Verbindungen sich besonders bilden, wenn das Alkali in überwiegender Menge vorhanden ist. Schon früher (1785) hatte er ausgesprochen, das Chlor (die oxydirte Salzsäure) sei im strengen Sinne des Worts nicht als eine Säure zu betrachten. Er nahm an, in den sogenannten Chloralkalien sei die oxydirte Salzsäure nur durch schwache Affinität an die Basis und das vorhandene Wasser gebunden, ebenso in dem

Chlorkalk (dessen Entdeckung als Hülfsmittel zum Bleichen durch Chlor wir schon oben, Seite 351, gedachten). Berthollet betrachtete diese Verbindungen als oxydirt salzsaure Salze, muriates oxygénés, machte aber darauf aufmerksam, daß diese Bezeichnung etwas Schwankendes habe (elle ne doit être reçue qu'avec le vague qui se trouve dans la combinaison elle même, erinnerte er noch 1803 in seiner Statique chymique), insofern für diese Salze sich kein bestimmtes Neutralisationsverhältniß finden lasse. Nachdem es anerkannt war, daß das Chlor als ein einfacher Körper zu betrachten sei, ließen sich jene Verbindungen nicht wohl als aus einem Element und einem Oxyd zusammengesetzt ansehen; Berzelius hielt sie deßhalb für Gemenge aus Chlormetallen und chloricht-sauren Alkalien (Salzen einer Oxydationsstufe des Chlors, die 3 Atome Sauerstoff enthalte). Balard entdeckte später, 1834, daß sie Gemenge von Chlormetallen mit unterchlorigsauren Salzen sind, und ermittelte die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Säure in den letzteren.

Unterchlorige Säure (Chloralkalien.)

Ueber die anderen Verbindungen des Chlors ist hier nur kurz zu berichten, und nicht wohl kann für jede einzelne angegeben werden, wie sich die jetzigen Ansichten über ihre Constitution festgestellt haben, da zudem aus den obigen Angaben über die frühere und jetzige Lehre, wie das Chlor zu betrachten sei, leicht auf die früheren Meinungen über die Bestandtheile jeder Verbindung geschlossen werden kann.

Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern.

Scheele gab 1774 von dem Chlor an, es verändere den Schwefel nicht. Hagemann in Bremen zeigte 1782, daß eine Verbindung erfolge; der phlogistischen Theorie gemäß glaubte er, das Chlor (die dephlogistisirte Salzsäure) müsse dem Schwefel sein Phlogiston entziehen, und er erwartete, daß das entstandene Product eine Mischung von Schwefelsäure und Salzsäure sei, allein er fand, daß es »eine wahre Schwefelauflösung in dephlogistisirter Salzsäure« war. Irrig gab Guyton de Morveau 1786 an, es entstehe bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefel wirklich gemeine Salzsäure. Hagemann's Wahrnehmung blieb unbeachtet, und die Aufmerksamkeit der Chemiker wurde auf diesen Gegenstand erst wieder durch Thomson hingezogen, welcher (1804) das Schwefelchlorür wieder darstellte, seine Bestandtheile aber sehr unrichtig angab. Durch die Versuche von H. Davy und Bucholz wurden 1810 die zwei verschiedenen Verbindungen des Chlors mit Schwefel zuerst unterschieden.

Chlorschwefel.

Chlorphosphor. Chlorselen. Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thénard 1808, das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff. Chlorboron. Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), das Chlorboron Berzelius 1824.

Elaylchlorür. Chlorkohlenoxyd. Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Oel des ölerzeugenden Gases, Elaylchlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weßhalb sie auch nachher noch manchmal als Oel der holländischen Chemiker, liqueur des Hollandois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder untersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlensäure (vergl. Seite 358). J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet, welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt) auch ohne das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlensäure gebildet wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche J. Davy Phosgen nannte (φῶς, Licht, γεννάω, hervorbringen); er zeigte weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auftreten von Kohlensäure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung keine Kohlensäure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlensäure austreibt.

Chlorkohlenstoff. Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Oel des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresultat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Darstellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und ermittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Fluor. Flußspath. Die mir bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Flußspath beziehen kann, werden meist unsicher dadurch, daß man lange dieses

Mineral mit anderen verwechselt zu haben scheint. Basilius Valentinus gegen das Ende des 15. Jahrhunderts spricht von farbigen Mineralien, welche er Flüsse nennt und als Steine ansieht, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre; er betrachtet sie somit als ein Mittelding zwischen (kein Metall enthaltenden) Steinen und Markasiten (Kiesen, metallhaltigen Mineralien). Zu solchen Flüssen scheint er namentlich die verschiedenen Varietäten des Flußspaths gerechnet zu haben; er sagt im I. Buch seines letzten Testaments: »Man findet feine grüne, blaue, weiße, braune Flüsse, wie die flores Metallorum gewesen sein, die denn aus dreien corporibus gezogen sein. Sie mögten für Edelgestein vertuschet werden, aber sie sind zu weich, und verzehren sich hierbei. — — Also sind die Flüsse ein Mittel zwischen den Steinen und Markasiten.« Deutlicher über den Flußspath spricht um die Mitte des 16. Jahrhunderts Agricola in seiner Schrift: Bermannus sive de re metallica dialogus. Der Inhalt dieser Schrift ist in die Form eines Gespräches zwischen Bermannus, einem unterrichteten Berg- und Hüttenmanne, und zwei gelehrten Aerzten, Nicolaus Ancon und Johannes Naevius, eingekleidet. Ueber eine gewisse Steinart (Flußspath) unterrichtet nun Bermannus: Lapides sunt gemmarum similes, sed minus duri; fluores, liceat mihi verbum e verbo exprimere, nostri metallici appellant, nec, meo judicio, inepte; siquidem ignis calore, ut glacies solis liquescunt et fluunt. Varii autem et jucundi colores eis insident. Er lehrt nun, wie man den rothen Flußspath vom Karfunkel unterscheidet, und fährt fort: Aliud genus videte, colore purpureo dilutiore. — — Tertium genus, ut hic cernitis, colore est candido. Quartum lutei coloris est, quintum cineracei, sextum subnigri; quinetiam quibusdam violaceus color est, aliquibus viridis, aliis flavus. Dum metalla excoquuntur, adhiberi solent; reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem. Also wurde damals schon der Flußspath als Zuschlag bei dem Schmelzen der Erze angewandt. In gleicher Beziehung erwähnt desselben Libavius in seiner Alchymia (1595); fluor mineralis bedeutet bei ihm meist den Flußspath.

Flußspath.

Der Eigenschaft des Flußspaths, durch Erwärmung noch vor dem Erglühen leuchtend zu werden, wird zuerst erwähnt in einer Abhandlung von J. F. Elsholz über die verschiedenen Arten Phosphor, in den Epheneriden der Gesellschaft deutscher Naturforscher 1677. Er spricht hier

nämlich auch von einem smaragdfarbigen Phosphor (grünem Flußspath), welcher leuchte, wenn man kleine Stückchen davon auf einem Blech erhitze. Leibnitz sagt in der Geschichte der Entdeckung des Phosphors, welche er 1710 in den Schriften der Berliner Akademie gab, diese Eigenschaft des Flußspaths habe er schon vor längerer Zeit beachtet; er nannte dieses Mineral deßhalb auch Thermophosphorus.

Flußsäure. Die ersten Versuche, welche in weiterer Ausbildung eine eigenthümliche Säure des Flußspaths hätten anzeigen können, sind Beobachtungen, daß dieses Mineral, mit starken Säuren gemischt, auf Glas ätzend wirkt. Schon 1670 soll ein nürnbergischer Künstler, Heinrich Schwanhardt, mittelst Flußspath Zeichnungen erhaben auf Glas geätzt haben, und ein gewisser Matthäus Pauli wußte schon 1725 aus rauchender Salpetersäure und Flußspath ein Aetzwasser auf Glas zu bereiten.

Eine chemische Untersuchung des Flußspaths versuchte indeß erst Marggraf (Schriften der Berliner Akademie, 1768). Er destillirte Flußspath mit Vitriolöl in einer gläsernen Retorte, und sah in dem Wasser der Vorlage eine Erde zum Vorschein kommen. Er schloß, die Schwefelsäure scheide aus dem Flußspath eine flüchtige Erde ab. Scheele wiederholte 1771 diesen Versuch und beurtheilte den Erfolg dahin, die Schwefelsäure entwickle aus dem Flußspath eine eigenthümliche Säure, welche in diesem Mineral an Kalk gebunden gewesen sei; die neue Säure habe aber die Eigenschaft, mit dem Wasser Kieselerde zu bilden. Diese Säure glaubte Priestley 1775 im reinen Zustande dargestellt zu haben, als er das aus Flußspath und Schwefelsäure in einer Glasretorte sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffing; er machte darauf aufmerksam, wie bei dieser Operation das Glas der Retorte ganz zerfressen wird, ohne jedoch zu vermuthen, daß ein Bestandtheil des Glases in die Zusammensetzung der entstehenden Luftart eingehen könne. Daß die Kieselerde, welche bei der Berührung dieses Gases mit Wasser zum Vorschein kommt, nicht neu zusammengesetzt, sondern nur aus ihrer Auflösung in Flußspathsäure ausgeschieden werde, und eigentlich aus den angewandten Glasgefäßen stamme, vermuthete zuerst der Botaniker Ehrhart zu Hannover 1778 in einem Briefe an Scheele. Zu gleicher Zeit erhielt dieser Letztere von J. C. F. Meyer in Stettin die Nachricht, daß die Resultate mit der Flußsäure alle anders ausfallen, wenn man statt gläserner Gefäße bleierne

nehme. Scheele nahm darauf hin die Versuche noch einmal vor, und fand es 1781 bestätigt, daß die aus Flußspath mit Schwefelsäure sich entwickelnde Säure mit Wasser keine Kieselerde bildet, wenn bei der Bereitung die Flußsäure nirgends mit kieselhaltigen Substanzen in Berührung kam. — Unabhängig von diesen Untersuchungen gelangte Wiegleb 1781 zu demselben Resultate, indem er den Gewichtsverlust, den die Glasretorte bei der Bereitung von Flußsäure erleidet, mit dem Gewichte der in der Vorlage sich ausscheidenden Kieselerde verglich.

Flußsäure.

Die meisten Chemiker erkannten jetzt an, daß die Säure des Flußspaths die Kieselerde des Glases auflösen könne und sie bei der Berührung mit Wasser wieder fallen lasse. Nur Achard vertheidigte noch 1785 die Marggraf'sche Ansicht, der Flußspath enthalte eine flüchtige Erde; ihn widerlegte Scheele 1786 (welcher hier auch die Beobachtung publicirte, daß kohlensaures Alkali den Flußspath beim Schmelzen zersetzt). Dagegen waren viele Chemiker schon länger der Meinung, die Säure des Flußspaths sei keine eigenthümliche, sondern nur eine schon länger bekannte, durch Beimischungen verlarvte Säure. So hatte Sage 1772 behauptet, sie sei eine Art Phosphorsäure, wobei er auf das Phosphoresciren des erhitzten Flußspaths hinwies; ein anderer Chemiker unter dem pseudonymen Namen Boulanger (es soll d'Arcet gewesen sein) hielt sie 1778 für eine Art Salzsäure; Priestley und Monnet 1777 für Vitriolsäure, welche durch gewisse Bestandtheile des Flußspaths zu einer Luftart verändert werde, die dann mit Wasser Kieselerde bilde. Gegen Boulanger und Monnet vertheidigte Scheele 1780 die Eigenthümlichkeit der Flußsäure, die auch bald anerkannt wurde.

Es fehlte indeß noch viel, daß man die Flußsäure in reinerer Gestalt untersuchen konnte. Im Anfang hielt man das Fluorkieselgas dafür (Priestley z. B. nannte dieses fluor acid air); noch 1781 betrachteten Viele als eine Auflösung der Säure in Wasser die Flüssigkeit, welche man von der Kieselerde abfiltrirte, wenn das vorhergehende Gas mit Wasser zersetzt worden war (die Kieselfluorwasserstoffsäure). Daß auch diese Flüssigkeit noch Kieselerde enthalte, bemerkten zwar schon Priestley und Scheele, und Letzterer erkannte richtig den Niederschlag, welchen sie mit Kali giebt, als eine Art Tripelverbindung, worin Flußsäure, Kieselerde und Kali enthalten seien. Selten nur wurde die Flußsäure ganz frei von Kieselerde dargestellt; Scheele wollte dies mittelst einer zinnenen Retorte und einer inwendig mit Wachs

Flußsäure. überzogenen gläsernen Vorlage erreichen; G. Wenzel wandte dazu 1783 bleierne Gefäße, Scopoli 1784 silberne, inwendig vergoldete an.

Die Flußsäure wurde übrigens von den ersten Antiphlogistikern der Analogie nach als sauerstoffhaltig angesehen. Diese Ansicht änderte sich ab in Folge der neuen Betrachtungen, welche über die Chlorverbindungen aufgestellt wurden. — Gay-Lussac und Thénard machten im Anfang des Jahres 1809 Versuche bekannt, die Flußsäure zu zersetzen; um sich diese Substanz zuvörderst rein zu verschaffen, wollten sie sie aus dem Flußspath mittelst Boraxsäure in der Hitze abscheiden, und sie entdeckten so das Fluorborongas; durch Behandlung des Flußspaths mit Vitriolöl stellten sie zuerst die möglichst wasserfreie Flußsäure dar. Die Resultate ihrer Zersetzungsversuche mittelst Kalium konnten damals noch nicht gehörig erklärt werden, da man das Fluorkieselgas noch für flußsaures Gas, welches nur Kieselerde aufgelöst enthalte, hielt. Diese Zersetzungsversuche erörterten Gay-Lussac und Thénard noch mehrmals, in den Memoiren der Société d'Arçueil 1809, und in ihren Recherches physico-chymiques 1811. Auch H. Davy hatte schon zu Ende des Jahres 1808 Versuche über die Zersetzung der Flußsäure angestellt, die jedoch gleichfalls zu keinem bestimmten Ergebniß führten; auch er hatte bei der Erhitzung des Flußspaths mit Boraxsäure die Bildung des Fluorborons (seiner damaligen Ausdrucksweise nach boraxsäurehaltiger Flußsäure) wahrgenommen.

Weder aus Gay-Lussac's und Thénard's, noch aus H. Davy's Versuchen war mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radical der Flußsäure anzusehen habe. Als Wasserstoffsäure, der Salzsäure analog, betrachtete sie zuerst Ampère, einer der ersten Anhänger von Davy's chloristischer Theorie in Frankreich, bald nach der Aufstellung der letztern, noch 1810. Ampère theilte seine Ansicht an H. Davy mit, der sie billigte, und 1813 durch mehrere Versuche unterstützte; es wurde seitdem die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, des Fluors, angenommen. Oeffentlich sprach sich Ampère darüber erst 1816 aus, wo er in einem Versuche einer naturgemäßen Classification das Fluor neben das Chlor und das Jod stellte. Die Discussion, ob die Flußsäure als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäure zu betrachten sei, fällt nun ganz mit der über die Constitution der Salzsäure zusammen, über welche soeben ausführlicher berichtet worden ist. — Ampère verwarf übrigens den Namen Fluor als zu schwer aussprechbar und zu Mißverständnissen Anlaß gebend,

indem die Bezeichnung Fluorsäure nach der ältern (antichloristischen) Ansicht eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure, nach der neuern (chloristischen) eine der Chlorsäure entsprechende Sauerstoffsäure bedeuten müsse; er schlug statt Fluor die Bezeichnung Phtor vor (von φθόριος, zerstörend), welche jedoch nur sehr Wenige angenommen haben. Flußsäure.

Das Fluorboron und Fluorkieselgas war indeß durch J. Davy 1812 genauer bearbeitet worden, und Berzelius erweiterte die Kenntniß der Fluorverbindungen noch beträchtlich durch eine 1823 publicirte Untersuchung.

Morechini entdeckte 1803 das Vorkommen des Fluors in fossilem Elfenbein, und nachher im Schmelz der Zähne; Berzelius wies es dann in den Knochen nach. — Die Anwendung der Flußsäure zur Mineralanalyse lehrte Berzelius 1823.

Ueber die Arbeiten, welche das Jod und das Brom kennen lehrten, ist hier nur kurz zu berichten. — Das Jod wurde den Chemikern gegen das Ende des Jahres 1813 allgemeiner bekannt, ob es gleich schon früher entdeckt worden war. Courtois, ein Salpetersieder zu Paris, hatte diesen Körper 1811 in der Soda gefunden, welche aus der Asche von Strandgewächsen bereitet war, und er hatte ausgemittelt, daß der neue Körper mit Ammoniak behandelt ein detonirendes Pulver gebe. Er machte seine Entdeckung an Clément und Désormes bekannt, welche die neue Substanz 1813 untersuchten. Clément gab die erste öffentliche Nachricht über das Jod in einer Sitzung des französischen Nationalinstituts im November 1813; er machte H. Davy damit bekannt, als dieser 1813 nach Paris kam; und als ihn andere Geschäfte von der Untersuchung des Jods abzogen, veranlaßte er Gay-Lussac, sie vollständiger auszuführen. — Die fragliche Substanz selbst wurde von Anfang an, wo über sie Mittheilungen gemacht wurden, als Jod bezeichnet; diesen Namen gab ihr Gay-Lussac wegen der violetten Farbe ihres Dampfes (ἰωειδής, veilchenfarbig); H. Davy gebrauchte die Bezeichnung violaceous gas. Den Namen Jod veränderten die Engländer nachher in Jodine, um ihn mit Chlorine übereinstimmend zu machen. Jod.

In der ersten Mittheilung von Clément über seine und Désormes' gemeinschaftlichen Versuche wurde die Existenz der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel an-

Jod. gezeigt. Gay-Lussac theilte die ersten Resultate seiner Untersuchungen Anfangs December 1813 dem Nationalinstitute mit, wo er feststellte, daß das Jod eine dem Chlor analoge Substanz sei, und er sprach damals die Ansicht aus, beide seien als einfache Körper zu betrachten; eine durch ihre Vollständigkeit ausgezeichnete Untersuchung publicirte er 1814. Zu gleicher Zeit mit Gay-Lussac (gegen das Ende von 1813) stellte auch H. Davy über diesen Gegenstand Versuche an, und kam dem Erstern zuvor in der Bekanntmachung, daß sich das Jod indirect mit Sauerstoff verbinden lasse, daß es nämlich mit Kalilösung Jodkalium und jodsaures Kali gebe. Die Säure des letztern Salzes suchte Gay-Lussac 1813 zu isoliren durch Zersetzung des jodsauren Baryts mit Schwefelsäure; H. Davy glaubte 1815, man könne sie rein erhalten nur durch Oxydation des Jods mittelst Euchlorine. — Die Ueberjodsäure entdeckten Magnus und Ammermüller 1833.

Die Reaction des Jods auf Stärkmehl beobachteten zuerst Colin und Gaultier de Claubry im Anfange des Jahres 1814; als das beste Reagens auf Jod empfahl das Stärkemehl Stromeyer zu Ende desselben Jahres. In dem Meerwasser suchte Tennant 1813 das Jod vergebens, ebenso mehrere andere Chemiker nach ihm. Daß es in dem Wasser der Ostsee enthalten sei, machte der Apotheker Krüger in Rostock 1821 wahrscheinlich, und Pfaff bewies es 1825; in dem letztern Jahre fand es auch Balard in dem Wasser des mittelländischen Meeres. — Fuchs entdeckte das Jod 1823 im Steinsalze von Hall in Tyrol; im Mineralwasser fand es zuerst Angelini, Apotheker zu Voghera in Piemont, in einer Heilquelle seines Wohnortes 1822. Vauquelin wies sein natürliches Vorkommen in Verbindung mit Metallen 1825 nach, bei der Analyse mexicanischer Silbererze.

Brom. Hinsichtlich des Broms ist hier nur zu erwähnen, daß es Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckte. Er gab dafür zuerst die Bezeichnung Muride, die er aber bald mit der Brom vertauschte; letztere stammt von βρῶμος (der Gestank). Balard gab sogleich eine ausgedehnte Untersuchung des neuen Körpers, von welchem er nachwies, daß er dem Jod und Chlor vollkommen analog sei. Die Verbindungen desselben untersuchten außer Balard hauptsächlich Serullas seit 1827, und Löwig seit 1829.











